

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

А.А. ПЯРНПУУ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
МОЛЕКУЛ ГАЗА
С ПОВЕРХНОСТЯМИ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1974

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

А.А. ПЯРНЦУ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
МОЛЕКУЛ ГАЗА
С ПОВЕРХНОСТЯМИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1974

УДК 533.7:539.196.3

Д4
34830

Гос. публичная
научно-техническая
библиотека СССР
ЭКЗЕМПЛЯР
ЧИТАЛЬНОГО ЗАЛА

74-33643

Ответственный редактор
Е.М.ШАХОВ

Книга посвящена теоретическому описанию процесса взаимодействия газовых молекул с поверхностью твердого тела в условиях космического полета. Основное внимание уделяется одноатомному газу и чистой гладкой поверхности; обсуждаются также вопросы взаимодействия двухатомных молекул с поверхностью и взаимодействие атомов с поверхностью, содержащей примеси. Рассмотрены различные модели взаимодействия, схемы численного моделирования и приведены результаты расчетов.

П 20303-009 БЗ 54-9-73
055(02)2-74

© Вычислительный центр
Академия наук СССР, 1974

ПРЕДИСЛОВИЕ

В течение последних 10-15 лет в связи с интенсивным развитием космических полетов значительно возрос интерес к задачам обтекания тел разреженным газом. Основные результаты аэродинамики разреженных газов получены на основе решения интегродифференциального уравнения Больцмана, интегрального кинетического уравнения в форме Валландера или же различных модельных уравнений. Большинство этих результатов справедливо на некотором удалении (порядка нескольких длин свободного пробега) от обтекаемого тела, т.е. в области, где отраженные от поверхности тела молекулы газа уже испытали достаточное количество столкновений между собой. На самой поверхности необходимо поставить граничные условия, которые определяются, вообще говоря, молекулярной кинетикой на границе фаз, включающей в себя большое количество сложных и тесно связанных между собой физических явлений. Задача сводится к определению механизма взаимодействия молекул газа с твердой стенкой на поверхностях обтекаемых тел и к вычислению либо самой функции распределения отраженных частиц, либо некоторых осредненных макроскопических параметров, характеризующих поток частиц от поверхности.

Однако в аэродинамике разреженного газа разделение кинетических уравнений и граничных условий в общем случае невозможно, поскольку само кинетическое уравнение вблизи границы не независимо от свойств границы. Это означает, что вместе с уравнением Больцмана следует рассматривать и внутреннюю задачу теплопроводности, а с учетом возможной адсорбции молекул газа на поверхности - и кинетическое уравнение адсорбционного слоя.

Попытки решить задачу определения граничных условий в такой общей постановке по вполне понятным при-

чинам к успеху не приводят. Поэтому теория взаимодействия газов с поверхностями представляет сейчас широкую область исследований, которая содержит, с одной стороны, задачи выявления процессов, происходящих на границе фаз, и методы получения параметров, от которых зависит акт взаимодействия одного атома газа с твердым телом (имеется в виду приложение к динамике разреженного газа, так что можно рассматривать одиночные столкновения), а с другой стороны, определение степени зависимости характеристик взаимодействия от конкретных процессов и параметров.

Эти два направления и составляют основное содержание книги.

Таким образом, оставлены в стороне проблемы, связанные с непосредственным формированием граничных условий для кинетического уравнения, и, как следствие, попытки решения уравнения Больцмана вблизи границы. Основное место уделено взаимодействию нейтрального одноатомного газа с чистой поверхностью. В то же время приводятся предварительные результаты для двухатомных газов и поверхностей с примесями.

В книгу вошли наряду с численными методами, которым, возможно, отдано некоторое предпочтение, также аналитические методы. В большинстве случаев исследования доведены до числа. В первых четырех главах использована классическая механика; общие сведения относительно квантовомеханической постановки задачи приведены в последней главе. Результаты экспериментальных исследований в этой книге не обсуждаются.

В выборе материала, включенного в книгу, не могли не сказаться интересы автора. Этим можно объяснить, почему не были рассмотрены те или иные вопросы, которые заинтересованный читатель может найти в уже имеющихся монографиях и специальных статьях [1-10].

Список литературы содержит названия только тех работ, которые были использованы при написании книги (включая 1970 год), поэтому данная здесь библиография по теории взаимодействия разреженного газа с поверхностью не может считаться полной.

Основой для книги послужили работы автора, напечатанные под руководством С.В.Валлаидера, чье внимание и поддержка не ослабевают до сих пор. Тесный контакт и обсуждение проблем с Р.Г.Баранцевым, В.Б.Леонасом, А.И.Ерофеевым, Д.С.Стриженовым, Ю.А.Рыжовым, Г.У.Арифовым, Л.Г.Гурвичем оказали благотворное влия-

ние при получении многих результатов. Всем указанным лицам автор выражает искреннюю признательность. Автор считает своим долгом особо поблагодарить Р.Г.Баранцева, Д.С.Стриженова и А.И.Ерофеева за обсуждение отдельных вопросов.

Автор глубоко признателен В.П.Щидловскому и Д.С.Стриженову, которые прочитали рукопись и сделали ряд ценных замечаний, а также Е.М.Шахову, взявшему на себя труд по редактированию книги, И.О.Власову за проведение отдельных расчетов и Н.К.Синицыной за помощь, оказанную при подготовке иллюстративного материала.

Ноябрь 1970 г.

А.А.Пярицу

Глава первая

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

§ 1. Молекулярная структура газа

В молекулярной теории предполагается, что во всех фазах — газообразной, жидкой и твердой — любое вещество представляет собой совокупность материальных частиц. В зависимости от внутреннего строения этих частиц они называются либо атомами, либо молекулами. Иногда понятие «молекула» употребляется более широко и под этим термином понимается не только частица, состоящая из нескольких атомов: так могут называться и сами свободные атомы, электроны, ионы и т.д. Ниже будем рассматривать только нейтральные атомы или нейтральные молекулы.

В газовой фазе молекулы удалены друг от друга на значительные расстояния, намного превышающие размеры самих молекул, и находятся в беспорядочном непрерывном движении. В течение этого хаотического блуждания продолжительность свободного движения каждой молекулы среди других, т.е. время, когда взаимодействие ее с другими молекулами слабое, намного больше продолжительности сильного взаимодействия, которое называется столкновением. Таким образом, молекулы газа, исключая моменты столкновения, движутся почти независимо. Поэтому при исследовании газообразных состояний немаловажную роль играет изучение поведения отдельных молекул. Расстояние, пробегаемое атомом или молекулой в течение свободного движения между двумя последовательными столкновениями, назовем свободным пробегом. Вели-

чина λ_c свободного пробега, которая употребляется в теории и расчетах, обычно понимается как некоторая средняя величина, так как даже для одной и той же молекулы при неизменных условиях свободный пробег вследствие хаотического движения молекул меняется от столкновения к столкновению, а время рассматриваемых процессов обычно намного больше времени свободного пробега отдельной молекулы.

Понятия столкновение и свободный пробег являются однозначными и не требуют дальнейшего пояснения лишь в случае, когда молекулы можно представить в виде упругих твердых сфер. В таком случае столкновение определяется непосредственным касанием двух сфер, а свободный пробег — как расстояние, пробегаемое одной сферой между двумя касаниями. Но так как взаимодействие между двумя молекулами осуществляется по закону, зависящему так или иначе от расстояния, то определения слабого и сильного взаимодействия являются относительными и лишь приближенно можно провести такое разделение и ввести понятие сечения столкновения, определение которого мы дадим, рассмотрев подробнее столкновение частиц.

В газе достаточно рассматривать лишь парные (или двойные) столкновения, поскольку вероятность тройных столкновений мала не только для разреженных, но и для весьма плотных газов [1].

Пусть сталкиваются две молекулы, которые имеют до столкновения соответственно массы m_1 и m_2 , а скорости \vec{v}_1 и \vec{v}_2 . Соответствующие величины после столкновения будем обозначать штрихами. Предположим, что потенциал взаимодействия $V(r)$ между точечными молекулами является только функцией расстояния r . Если в процессе столкновения молекулы не происходит химической реакции, то в любой момент в течение столкновения выполняются законы сохранения массы, импульса и кинетической энергии.

Схематическое плоское изображение столкновения двух частиц дано на рис. 1.

Если в этой плоскости ввести полярную систему координат (r, δ) , то из уравнений сохранения момента количества движения и энергии получаем

$$\left. \begin{aligned} Mbw &= Mr^2 d\delta/dt: \\ Mw^2/2 &= (M/2)[(dr/dt)^2 + r^2(d\delta/dt)^2] + V(r). \end{aligned} \right\} \quad (1.1)$$

Здесь b — прицельное расстояние, т.е. расстояние наибольшего сближения при отсутствии взаимодействия, W — относительная начальная скорость столкновения частиц.

Одной из основных величин, характеризующих столкновение, является угол отклонения χ , который измеряется в системе координат, связанной с центром инерции системы (см. рис. 1). Это угол между векторами \vec{W} и \vec{W}' ; он связан с углом δ_m , определяемым как значение переменной δ , соответствующее расстоянию наибольшего сближения r_m между молекулами [1, 1]

$$\chi = \pi - 2\delta_m. \quad (1.2)$$

Из соотношений (1.1) получаем

$$dr/d\delta = -(r^2/b)[1 - V(r)/(Mw^2/2) - b^2/r^2]^{1/2},$$

интегрируя которое и подставляя в (1.2), окончательно имеем

$$\chi = \pi - 2b \int_{r_m}^{\infty} r^{-2} [1 - V(r)/(Mw^2/2) - b^2/r^2]^{-1/2} dr. \quad (1.3)$$

Таким образом, угол отклонения χ является функцией двух параметров — прицельного расстояния b и относительной скорости W . Значение расстояния наибольшего сближения r_m может быть найдено, если в формуле (1.3) приравнять нулю выражение в квадратных скобках. Напомним, что выражение (1.3) справедливо для любых сферически-симметричных потенциалов $V(r)$.

Концентрация молекул n является функцией точки физического пространства и времени и определяется как среднее число молекул газа, находящихся в момент времени t в единице объема. Тогда плотность газа, состоящего из молекул массы m , будет равна $\rho = mn$.

Чтобы можно было характеризовать газ как собрание частиц с концентрацией n , необходимо также знать, какая доля молекул внутри элементарного объема $dx dy dz$ имеет скорости в заданном интервале. Прежде всего отметим, что в пространстве скоростей можно также выделить эле-

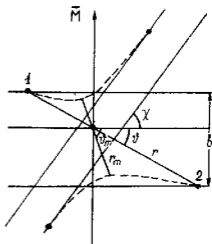


Рис. 1

ментарный объем $dv_x dv_y dv_z$, а количество молекул n_v в единице объема этого пространства будет пропорционально $ndxdydz$, так как последнее выражение дает число молекул во всем пространстве (v_x, v_y, v_z) . Количество молекул n_v в общем случае является функцией положения объема $dxdydz$ в физическом пространстве (x, y, z) , функцией положения объема $dv_x dv_y dv_z$ в пространстве скоростей (v_x, v_y, v_z) , а также функцией времени t . Следовательно, можно записать

$$n_v = Fndxdydz, \quad (1.4)$$

где $F = F(x, y, z, v_x, v_y, v_z, t)$ называется функцией распределения скоростей. Теперь очевидно, что в элементе объема $dxdydz$ количество молекул, имеющих составляющие скорости соответственно в интервалах $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$, будет равно $nFdx dy dz dv_x dv_y dv_z$. Интегрируя (1.4) по всему пространству скоростей, получаем количество молекул в элементе $dxdydz$, т.е.

$$n dx dy dz = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} n_v dv_x dv_y dv_z. \quad (1.5)$$

Если учесть, что $n dx dy dz$ зависит только от координат и времени, из (1.5) получаем следующее требование, которому должна удовлетворять функция распределения:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F dv_x dv_y dv_z = 1.$$

Кроме того, функция распределения должна удовлетворять условию

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} n F dv_x dv_y dv_z dx dy dz = N,$$

где N - общее число молекул газа.

Функция распределения играет фундаментальную роль в кинетической теории газов. В частности, с помощью функции распределения F можно вычислять средние значения, что является необходимым и в теории взаимодействия разреженных газов с поверхностями. Среднее значение в точке с координатами x, y, z в момент времени t для любой функции $\varphi(x, y, z, v_x, v_y, v_z, t)$ определяется как

$$\varphi_{cp} = \iiint \varphi F dv_x dv_y dv_z / \iiint F dv_x dv_y dv_z = \iiint \varphi F dv_x dv_y dv_z.$$

Рассмотрим теперь все молекулы, которые имеют одну и ту же относительную скорость \vec{w} , а прицельные расстояния содержатся в интервале $(b; b + db)$, т. е. в кольце, лежащем между окружностями радиуса b и $b + db$ в плоскости, перпендикулярной относительной скорости \vec{w} .

В процессе столкновений эти молекулы рассеиваются в телесный угол $d\Omega = 2\pi \sin\chi d\chi$, т. е. в интервал углов $(\chi, \chi + d\chi)$. Приходящуюся на единицу телесного угла Ω площадь кольца будем называть дифференциальным эффективным сечением [11] $dQ(\chi, w)$, т. е.

$$dQ(\chi, w) = (2\pi b db / d\Omega) d\Omega = (b / \sin\chi) |db / d\chi| d\Omega.$$

В этом выражении стоит абсолютная величина $|db/d\chi|$, поскольку отношение $db/d\chi$ может быть отрицательно. Если функция $b(\chi)$ многозначна, то в качестве эффективного сечения столкновения следует взять сумму по всем ветвям функции $b(\chi)$

$$dQ(\chi, w) = \sum_i (b_i / \sin\chi) |db_i / d\chi| d\Omega.$$

Полное эффективное сечение получается интегрированием по всевозможным углам отклонения от нуля до π , т. е.

$$Q(w) = \int_0^{\pi} dQ(\chi, w) = 2\pi \int_0^{\pi} b |db/d\chi| d\chi = 2\pi \int_0^{b_0} b db,$$

где b_0 — такое прицельное расстояние, при котором уже нет отклонения вектора относительной скорости \vec{w} , иначе $\chi = 0$.

Заметим, что в результате столкновений может оставаться конечным изменение импульса, энергии и других величин. Например, изменение продольной составляющей импульса в системе центра масс равно $Mw(1 - \cos\chi)$. Эффективное сечение

$$\dot{Q}^{(1)}(w) = \int_0^{\pi} (1 - \cos\chi) dQ = 2\pi \int_0^{b_0} (1 - \cos\chi) b db$$

является осредненной характеристикой изменения импульса его и часто называют транспортным сечением. Выражение типа

$$Q^{(s)}(w) = 2\pi \int_0^{b_0} (1 - \cos^s \chi) b db$$

называется эффективным сечением порядка s .

Очевидно, что b_0 будет конечным лишь для модели твердых сфер, и только для этой модели, как уже упоминалось выше, однозначно определяется столкновение, так как радиус полигоного эффективного сечения равен просто сумме радиусов сталкивающихся сфер. Для других законов взаимодействия полное эффективное сечение бесконечно и для практических вычислений пользуются приближенными конечными значениями b_0 .

§ 2. Кристаллическое строение твердого тела

Плотность твердого тела намного больше плотности газа, отчего роль взаимодействия атомов и молекул в твердом состоянии возрастает. Атомы вещества расположены упорядоченно и образуют геометрически правильную структуру - кристаллическую решетку. Наиболее простой является кубическая решетка, т.е. такая пространственная совокупность атомов, в которой последние расположены в вершинах некоторого куба. В этом случае расстояние d между ближайшими атомами в решетке равно длине a ребра куба. Простейшими являются также кубические решетки объемноцентрированные (ОЦК) или гранецентрированные (ГЦК). Вид этих решеток изображен на рис. 2,

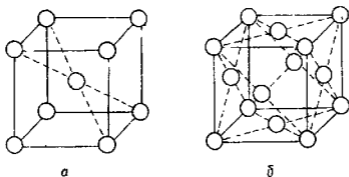


Рис. 2

a и b . Тип ОЦК решеток свойствен таким щелочным металлам, как Li, Na, K, Rb, Cs, аллотропическим α -, β -, δ -модификациям железа (α -Fe, β -Fe, δ -Fe), а ГЦК решетку имеют, например, одновалентные металлы Cu, Ag, Au, γ -Fe, β -Co и др. В первом случае атомы расположены в центре и в вершинах гексаэдра и $d = \sqrt{3}a/2$,

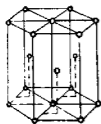


Рис. 3

а во втором, кроме вершин, атомы занимают и центр каждой грани гексаэдра, $d = \sqrt{2}a/2$. Гексагональная кристаллическая решетка, изображенная на рис. 3, является уже более сложным образованием и характеризуется двумя параметрами - длиной стороны шестиугольника a и высотой c , при этом $d = a$. Такую структуру имеют такие металлы, как Be, Mg, β -Ca, α -Co и др.

Кристаллическая структура твердого тела может изменяться в зависимости от тех или иных условий, в которых данное вещество окажется. Так называемые аллотропические модификации, которые упоминались выше, соот-

ветствуют вполне определенным диапазонам температур. Например, α -, β -, δ -модификации Fe имеют место в пределах температур от 0 °К до 1179 °К и от 1674 °К до 1803 °К (точка плавления), а γ -модификация – от 1179 °К до 1674 °К [12].

Заметим, что при аллотропических модификациях, т.е. когда меняется тип кристаллической решетки, расстояние между ближайшими атомами не изменяется. Это обстоятельство можно использовать для представления атомов в кристалле соприкасающимися сферами радиуса $d/2$. Таким образом, за приближенный средний радиус атома можно принять величину $d/2$. Некоторые числовые характеристики решеток в Å для металлов, упоминавшихся выше, приведены в табл. 1.

Таблица 1

	a	c	d
Li	3,46	-	3,00
Na	4,24	-	3,67
K	5,25	-	4,54
Rb	5,62	-	4,87
Cs	6,05	-	5,24
Cu	3,61	-	2,55
Ag	4,08	-	2,88
Au	4,07	-	2,87
Be	2,28	3,59	2,28
Mg	3,20	5,20	3,20
Zn	2,65	4,93	2,65
β -Ca	3,98	6,52	3,98

Описание кристаллических решеток можно найти в специальных курсах по кристаллографии [13]. В дальнейшем нас будут интересовать в основном лишь кубические решетки, для которых приведем здесь табл. 2, заимствованную нами из книги Киттеля [12].

Различные плоскости кристалла обладают различными свойствами. Положение и ориентация плоскости кристалла определяются заданием координат трех атомов, лежащих в этой плоскости. Обычно используют тройку чисел, называемых индексами Миллера, являющихся наименьшими целыми, кратными обратным значениям координат пересечения данной плоскости с основными координатными осями

Характеристика	Тип решетки		
	простая кубическая	ОЦК	ГЦК
Объем элементарной ячейки	a^3	a^3	a^3
Число точек решетки на одну ячейку	1	2	4
Число точек решетки на единицу объема	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
Расстояние между ближайшими соседями	a	$\sqrt{3}a/2$	$a/\sqrt{2}$
Число ближайших соседей	6	8	12
Расстояние до соседей, следующих за ближайшими	$\sqrt{2}a$	a	a
Число соседей, следующих за ближайшими	12	6	6

в единицах постоянных решетки. Результат записывается в виде (hkl) . Если плоскость не пересекает какую-либо координатную ось, то соответствующий индекс Миллера равен нулю. Индексы Миллера могут иметь и отрицательные значения, в этом случае знак минус пишется сверху над индексом.

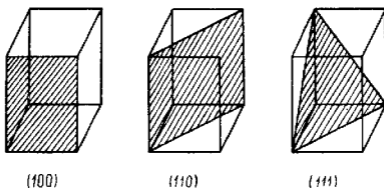


Рис. 4

В качестве примера индексы Миллера для наиболее важных плоскостей в кубических кристаллах приведены на рис. 4.

§ 3. Колебания в кристаллической решетке

Атомы твердого тела не покоятся в узлах кристаллической решетки, а совершают непрерывные колебания. Эти колебания не обязательно вызываются внешними силами, а совершаются благодаря тепловому возбуждению.

Амплитуда тепловых колебаний зависит от температуры твердого тела, и величина ее находится в прямой пропорциональной зависимости от температуры. Однако амплитуды тепловых колебаний остаются малыми по сравнению с межатомными расстояниями в решетке и вследствие этого взаимодействие каждого атома решетки происходит лишь с ближайшими соседями.

Смещение одного из атомов из положения равновесия вызывает добавочные силы, действующие на соседние атомы, поскольку силы взаимодействия являются функциями расстояния. Смещение соседних атомов в свою очередь вызывает движение последующих, в результате чего в кристалле будет распространяться некоторое волнообразное возмущение.

Рассмотрим характерные особенности колебаний атомов кристаллической решетки твердого тела [14-16]. С математической точки зрения наиболее простым и наглядным является одномерная модель кристалла, т.е. цепочка атомов одинаковой массы m , расположенных вдоль одной прямой (ось x) на одинаковых расстояниях a_1 один от другого. Колебание атомов происходит только вдоль оси x . Предположим, что взаимодействуют лишь соседние атомы, и ограничимся случаем малых колебаний.

Поместим начало координат в положение равновесия атома с номером $N=0$, тогда координата атома с номером N будет равна $r_N = Na_1 + x_N$, где x_N - смещение из положения равновесия. Относительное смещение двух атомов, очевидно, выразится как разность $x_N - x_{N-1} = \xi_N$. Потенциальную энергию взаимодействия $V(\xi_N)$ двух соседних атомов можно разложить в ряд по степеням ξ_N

$$V(\xi_N) = V_0 + (dV/d\xi_N)_{\xi_N=0} \xi_N + (d^2V/d\xi_N^2)_{\xi_N=0} \xi_N^2/2 + \dots, \quad (1.6)$$

где V_0 - энергия взаимодействия атомов на расстоянии a_1 . Вследствие условия устойчивого равновесия при $\xi_N = 0$ имеем

$$(dV/d\xi_N)_{\xi_N=0} = 0; \quad (d^2V/d\xi_N^2)_{\xi_N=0} = \kappa > 0,$$

т.е. потенциальная энергия всей цепочки может быть записана как

$$V = \sum_N [V_0 + \kappa(x_N - x_{N-1})^2/2]. \quad (1.7)$$

В классической механике уравнение движения атома с номером N будет

$$m\ddot{x}_N = -\partial V/\partial x_N = \kappa(x_{N-1} - 2x_N + x_{N+1}). \quad (1.8)$$

Колебания цепочки называются нормальными, если все образующие ее атомы колеблются с одинаковой частотой ω .

Найдем частоты этих колебаний, представляя решение в виде бегущих волн длиной λ и амплитудой x^0 , т.е.

$$x_N = x^0 \exp[i(\omega t - 2\pi N a_1 / \lambda)]. \quad (1.9)$$

Подставляя (1.9) в уравнение (1.8), получаем соотношение

$$-m\omega^2 = \kappa[\exp(ik^* a_1) + \exp(-ik^* a_1) - 2], \quad (1.10)$$

где $|k^*| = 2\pi/\lambda$ - волновое число. Из (1.10) следует, что частота

$$\omega = 2(\kappa/m)^{1/2} |\sin(k^* a_1 / 2)|$$

и максимальная частота

$$\omega_{\max} = 2(\kappa/m)^{1/2}$$

достигается при $k^* = \pm \pi/a_1$; ей соответствует длина волны $\lambda = 2a_1$.

Предположим, что цепочка состоит из конечного числа L атомов, причем выполнено граничное условие циклическости в виде

$$x_{N+L} = x_N, \quad (1.11)$$

т.е. номера N и $N+L$ относятся к одному и тому же атому. Подставляя (1.9) в (1.11), получаем

$$\exp(-ik^* L a_1) = 1,$$

откуда следует, что $k^* L a_1$ должно быть кратным 2π . Следовательно,

$$k^* = 2\pi l / L a_1, \quad (1.12)$$

где l - целое число, которое может принимать значения в пределах

$$-L/2 \leq l < L/2.$$

Таким образом, возможно всего L нормальных колебаний конечной цепочки с длинами волн

$$\lambda = L a_1 / |l|.$$

Частоты нормальных колебаний также будут иметь дискретный спектр

$$\omega = 2(\kappa/m)^{1/2} |\sin \pi l / L|.$$

Пусть теперь нормальные колебания распределены по частотам согласно функции $f(\omega)$, такой, что $f(\omega)d\omega$ представляет собой математическое ожидание числа нормальных колебаний dl' , приходящихся на бесконечно малый интервал частот от ω до $\omega + d\omega$, т.е. $dl' = f(\omega)d\omega$. Согласно (1.12) нормальные колебания в интервале $0 \leq k' < \pi/a_1$ значений волновых чисел k' распределены с постоянной плотностью

$$dl/dk' = La_1/2\pi,$$

т.е.

$$dl = La_1 dk'/2\pi = (La_1/2\pi)(dk'/d\omega)d\omega.$$

В таком же интервале частот находятся также колебания, для которых $-\pi/a \leq k' < 0$. Следовательно,

$$f(\omega) = 2L/\pi(\omega_{\max}^2 - \omega^2)^{1/2}, \quad (1.13)$$

откуда видно, что функция распределения $f(\omega)$ изменяется от значения $2L/\pi\omega_{\max}$ при $\omega = 0$ до бесконечности при $\omega = \omega_{\max}$.

Решение вида (1.13) является простейшим и соответствует случаю, когда все нормальные колебания имеют одинаковые частоты. В общем случае имеет место наложение колебаний с различными частотами нормальных колебаний. Однако из теории малых колебаний квазиупруго связанных частиц известно, что всегда можно выбрать такие зависящие от времени величины — нормальные координаты, что каждая из нормальных координат удовлетворяет дифференциальному уравнению для линейного гармонического осциллятора, который колеблется с одной из частот нормальных колебаний. Таким образом, решение задачи о колебаниях кристаллической решетки в общем случае может быть сведено к решению ряда рассмотренных выше простейших задач. Определенные трудности возникают при вычислении функции распределения $f(\omega)$ нормальных колебаний, которая будет состоять из нескольких ветвей в соответствии с числом нормальных частот в пространстве волнового вектора \vec{k}' . В случае трехмерной кристаллической решетки вычисление $f(\omega)$ возможно лишь численно [14-17].

Таким образом, простейшей моделью твердого тела в гармоническом приближении будет такая модель, в которой каждый атом рассматривается как независимый осциллятор, испытывающий гармонические колебания около фикс-

сированной точки в пространстве, независимо от наличия соседних атомов и их движения. Эта модель была предложена Эйнштейном [18] и позволяла объяснить уменьшение теплоемкости твердых тел при низких температурах. Согласно этой модели тепловые свойства решетки, состоящей из L колеблющихся атомов, можно трактовать как свойства $3L$ независимых одномерных гармонических осцилляторов, имеющих одинаковую собственную частоту ω [19].

Модель Эйнштейна является упрощенной, так как на самом деле атомы в решетке не совершают независимых колебаний и спектр их содержит большое число частот. Например, движения, соответствующие большим длинам волн, могут иметь весьма низкие частоты. Особенно это скажется при низких температурах, поскольку в бесконечном кристалле длинноволновые колебания будут собственными колебаниями, для которых $h\omega \ll kT$. В этом случае каждое такое колебание будет давать вклад порядка kT в энергию осциллятора в соответствии с классической теорией и полная энергия не обязательно будет экспоненциально стремиться к нулю, как это следует из модели Эйнштейна.

В связи с этим Дебай [20] предположил, что атомы твердого тела могут совершать колебания с различными частотами, спектр которых можно трактовать как спектр однородной упругой среды, но считать при этом, что число независимых колебаний равно $3L$ (заметим, что число степеней свободы L атомов равно также $3L$).

В теории Дебая вводится характеристическая температура θ_D , которая определяется из соотношения

$$\theta_D = h \omega_{\max} / k,$$

где через ω_{\max} обозначена некоторая максимальная частота колебания атомов в кристалле.

Колебательная энергия кристалла в теории Дебая при низких температурах изменяется $\sim T^4$, что лучше, чем колебательная энергия по теории Эйнштейна, соответствует экспериментальным данным.

В ряде вопросов, связанных с исследованиями кристаллической решетки, рассмотрение тепловых колебаний атомов в гармоническом приближении является достаточно точным.

К таким вопросам относятся, например, определение энергии и теплоемкости решетки. Гармоническое приближение означает, что в разложении (1.6) потенциальной

энергии по степеням смещений атомов принимаются во внимание члены до второго порядка, а силы взаимодействия между атомами в решетке, входящие в правые части уравнений (1.8), являются линейными функциями смещений X_N . Очевидно, что гармоническое приближение тем точнее, чем меньше смещения X_N , т.е. при низких энергиях. При высоких температурах, когда отклонения приобретают большую величину, ангармонические эффекты становятся более существенными и в разложении потенциальной функции $V(r)$ следует сохранить члены более высоких порядков относительно смещений атомов.

При взаимодействии газового атома с кристаллом ангармонические эффекты могут быть значительными и при падении атомов газа с не очень большими скоростями (с энергией ~ 1 эв) на нагретую поверхность. В этом случае знание истинной потенциальной функции взаимодействия между атомами кристалла может существенно повлиять на результат, поскольку вклад в энергию решетки будут давать смещения, для которых симметричная квадратичная парабола, описывающая взаимодействие в гармоническом приближении, и реальная несимметричная потенциальная кривая резко расходятся (см. рис. 5). Эти кривые почти совпадают у минимума (т.е. при $r = a_1$, $X_N - X_{N-1} = 0$). При сближении атомов ($r < a_1$) сила отталкивания возрастает быстрее, а при $r > a_1$ убывает медленнее, чем в гармоническом приближении.

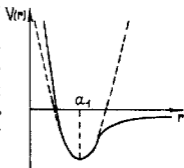


Рис. 5

§ 4. Кинетика околоповерхностных явлений

Рассматриваемые процессы взаимодействия происходят на границе фаз, состоянии каждой из которых может быть описано соответствующими теориями. Состояние газа полностью определяется, если известна функция распределения, которая является решением классического уравнения Больцмана — основного уравнения кинетической теории газов. Это уравнение имеет вид*)

$$dF/dt = \partial F/\partial t + \vec{v} \partial F/\partial \vec{r} + \vec{X} \partial F/\partial \vec{v} = J(F), \quad (1.14)$$

где

$$J(F) = \iiint \iiint (F' F_1' - F F_1) w b d b d \epsilon d \vec{v}_1. \quad (1.15)$$

Интеграл (1.15), стоящий в правой части уравнения (1.14), называется интегралом столкновений. К обозначениям,

*) Вывод уравнения Больцмана содержится, например, в книге [4].

введенным в § 1 первой главы, следует добавить, что здесь \vec{X} - вектор внешней силы, действующей на единицу массы каждой из компонент газа,

$$\begin{aligned} F &= F(\vec{r}, \vec{v}, t); & F_1 &= F(\vec{r}, \vec{v}_1, t); \\ F' &= F(\vec{r}, \vec{v}', t); & F'_1 &= F(\vec{r}, \vec{v}'_1, t), \end{aligned}$$

где ε - угол в плоскости, нормальной к $\vec{w} = \vec{v}_1 - \vec{v}$.

Динамика кристаллической решетки, как мы видели в предыдущем параграфе, может быть исследована путем решения соответствующих уравнений.

Предположим теперь, что газ граничит с твердой поверхностью, а движение газа описывается уравнением (1.14). Задачу взаимодействия атомов газа с поверхностью кристалла можно было бы свести к решению этого уравнения, если бы удалось соответствующим образом поставить граничные условия. Формально справедливо следующее рассуждение. Пусть в момент времени t атом газа, обладающий скоростью в диапазоне $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$, ударяется о поверхность. После удара эта молекула с определенной вероятностью $K(\vec{v}, \vec{v}')d\vec{v}'$ приобретает скорость в диапазоне $(\vec{v}', \vec{v}' + d\vec{v}')$. Функция $K(\vec{v}, \vec{v}')$, согласно определению, должна удовлетворять соотношению

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int \int K(\vec{v}, \vec{v}') d\vec{v}' = 1.$$

Тогда на твердой поверхности будет выполняться условие

$$F(\vec{r}_s, \vec{v}', t) d\vec{v}' = \left[\int \int \int_{\vec{v} \cdot \vec{n} < 0} F(\vec{r}_s, \vec{v}, t) d\vec{v} \right] K(\vec{v}, \vec{v}') d\vec{v}',$$

которое дает

$$F(\vec{r}_s, \vec{v}', t) = \int \int \int_{\vec{v} \cdot \vec{n} < 0} K(\vec{v}, \vec{v}') F(\vec{r}_s, \vec{v}, t) d\vec{v}, \quad (1.16)$$

где \vec{r}_s - радиус-вектор точки, лежащей в элементе твердой поверхности ds , а \vec{n} - внешняя нормаль в этой точке. Условие (1.16) представляет собой запись граничного условия для уравнения Больцмана в наиболее общем виде. Функция $K(\vec{v}, \vec{v}')$ называется ядром рассеивания, вид ее зависит от механизма взаимодействия атома с поверхностью, т.е. от физических и химических свойств поверхности и падающего атома, обработки поверхности,

температуры T_s поверхности, наличия адсорбционного слоя и т.д.

Заметим, что само кинетическое уравнение в динамике разреженного газа может быть записано в интегральной форме, уже содержащей граничное условие [21]. В общем случае совместно с уравнением Больцмана необходимо рассматривать и кинетическое уравнение адсорбционного слоя [22]. Расположение атомов в поверхностном слое кристалла можно при этом описывать плотностью совместного распределения $f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$ адсорбированных атомов и атомов кристаллической решетки по координатам. Эта функция определяется кристаллической структурой твердого тела, формой поверхностных граней, заполнением адсорбционного слоя и др.

Попав на поверхность, атом газа может вступать в химические и физические связи с атомами решетки, т.е. адсорбироваться, может диссоциировать или выбить атом поверхности и вызвать дефект решетки. В зависимости от этого атом, покидающий поверхность, обладает различными импульсом и внутренней энергией.

Одним из основных параметров, определяющих характер околоповерхностных явлений, является, наряду с другими, энергия набегающей частицы газа. От энергии атома газа в большой степени зависит, завершится ли акт взаимодействия рассеянием, распылением или захватом атома газа поверхностью (адсорбцией). Эти процессы могут сопровождаться возбуждением внутренних степеней свободы. В ходе взаимодействия твердое тело может диссипировать полученную энергию путем распространения упругих волн и теплопроводности. И наконец, вероятность образования локального дефекта решетки также зависит от энергии падающего атома газа.

Обозначим через τ_s период колебания атома поверхности около положения равновесия. Тогда время адсорбции τ_a , т.е. время, в течение которого адсорбированный атом может оторваться от поверхности, можно записать как

$$\tau_a \sim \tau_s \exp(E_d/kT_s).$$

где E_d - энергия десорбции, T_s - температура поверхности. Вероятность того, что атом газа не оторвется от поверхности в течение времени $t \geq \tau_a$, будет выражаться через $\exp(-t/\tau_a)$ [23].

Таким образом, можно рассматривать отражение и захват с единых позиций, вся разница лишь в продолжитель-

ности τ_a взаимодействия, т.е. отражение - это очень быстрая десорбция. Если $E_d \ll kT_s$, то эффекты адсорбции являются несущественными, если же энергия десорбции значительна ($E_d \gg kT_s$), то уже нельзя пренебречь возможной задержкой атомов газа на поверхности.

С другой стороны, при энергиях, меньшей E_d , падающий атом газа теряет нормальную составляющую своего импульса и адсорбируется на поверхности. Время взаимодействия τ_a велико, и существенную роль при этом играет распространение энергии в твердом теле. Хотя изменение структуры твердого тела в этом случае не происходит и неупругие процессы маловероятны, применение квантовой механики вследствие малости энергий становится необходимым.

Заполнение адсорбционного слоя можно характеризовать числом $S_a = n \tau_a Q$, которое представляет собой относительную площадь поверхности, занятую адсорбированными атомами, если n - число атомов, падающих в единицу времени на единицу поверхности, а Q - сечение атома. От величины S_a зависит характер взаимодействия каждого атома газа с поверхностью. Например, если газ очень разрежен, то $S_a \ll 1$ и каждый атом взаимодействует с поверхностью независимо от других атомов, а адсорбцией можно вообще пренебречь. В плотном газе $S_a \sim 1$, и взаимодействие происходит уже с адсорбционным слоем. Значение S_a близко к единице и при химической адсорбции ($\tau_a \gg \tau_s$), однако в этом случае взаимодействие может также рассматриваться как независимый акт, если газ разрежен.

При очень больших энергиях газовые атомы начинают проникать в глубь кристалла и могут таким образом также захватываться. Однако такое проникновение обычно сопровождается смещением атомов решетки или адсорбционного слоя и их выбиванием с поверхности в газовую фазу, т.е. происходит распыление. Энергию E_n , при которой становятся возможными такие эффекты, будем называть порогом распыления. При энергиях $E > E_n$ сечение взаимодействия становится малым, а межатомными связями в кристалле можно пренебречь. Не исключена возможность возбуждения внутренних степеней свободы.

Рассеяние происходит при энергиях $E_d < E < E_n$, т.е. атом газа отражается от поверхности без нарушения структуры последней, но возможно изменение внутреннего состояния отраженной частицы. В этом диапазоне энергий, как правило, оправдано применение классической механики

для описания процесса взаимодействия. С точки зрения динамики разреженного газа этот диапазон наиболее интересен, так как соответствует первой и второй космическим скоростям в верхних слоях атмосферы. С другой стороны, эти энергии ($10^0 - 10^1$ эв) сравнимы с энергией хемосорбции и энергией связи в решетке, что вызывает трудности в экспериментальном и теоретическом исследованиях.

§ 5. Потенциалы взаимодействия

Независимо от того, являются два атома свободными или же один из них входит в кристаллическую решетку, сила взаимодействия между ними складывается из притяжения на достаточном удалении друг от друга и отталкивания на близких расстояниях. Если сталкивающиеся молекулы являются сферически-симметричными, то потенциальная функция взаимодействия V является только функцией расстояния. Сила взаимодействия $F(r)$ определяется как производная с противоположным знаком от потенциальной функции взаимодействия.

Обычно удобно разделить межмолекулярные силы на два типа — короткодействующие и далекодействующие *). Разделение это весьма условное, однако удобное, поскольку природа сил взаимодействия зависит от расстояния. Короткодействующие силы имеют химическую природу, они возникают тогда, когда молекулы настолько сближаются друг с другом, что их электронные облака перекрываются. Эти силы называют валентными.

Дальнодействующая составляющая потенциала взаимодействия соответствует силам притяжения, которые обратно пропорциональны различным степеням межмолекулярного расстояния r . Эти силы подразделяются на три вида: электростатические, индуцированные и дисперсионные.

Электростатические силы возникают при взаимодействии различных мультипольных моментов молекул-зарядов, дипольных моментов, квадрупольных моментов и т. д.

Индукционная составляющая появляется в потенциале взаимодействия тогда, когда частица с постоянным распределением заряда взаимодействует с нейтральной молекулой, в которой индуцируются мультипольные моменты.

Дисперсионная составляющая потенциальной энергии представляет собой энергию взаимодействия двух инду-

*) Подробно этот вопрос рассматривается в [1].

цированных распределений зарядов. Свое название эта составляющая получила потому, что при квантовомеханическом расчете соответствующие силы появляются при учете членов возмущений второго порядка и выражаются через те же силы осцилляторов, которые имеют место в формулах для дисперсии света.

Опираясь на сведения относительно природы межмолекулярных сил и их составляющих, в различных приложениях используются те или иные полуэмпирические потенциальные функции межмолекулярного взаимодействия. При этом необходимо иметь в виду как степень требуемого приближения, так и вычислительные возможности. Например, в диапазоне низких энергий ($E < E_D$) взаимодействие атома газа с поверхностью почти всегда сопровождается захватом, поэтому здесь основное внимание следует уделить притягивающей части потенциала. В диапазоне энергий $E > E_n$, напротив, с большой точностью достаточно ограничиться короткодействующей составляющей силы отталкивания. В некоторых расчетах удобно воспользоваться тем, что роль различных составляющих меняется в ходе самого процесса столкновения.

Перечислим здесь некоторые из наиболее употребительных потенциальных функций (см. также [24-26]),

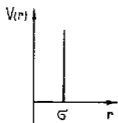


Рис. 6

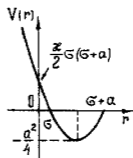


Рис. 7

1. Твердые непроницаемые сферы (рис. 6)

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma; \\ 0, & r > \sigma. \end{cases}$$

Эта потенциальная функция является простейшей, она указывает, что молекулы обладают объемом (σ - диаметр молекулы). Очевидно, что расстояние наибольшего сближения $r_m = \sigma$, если $b \leq \sigma$, и $r_m = b$ для $b \geq \sigma$. Интеграл в (1.3) легко вычисляется и немедленно получаем

$$\chi(b, w) = \begin{cases} 2 \arccos(b/\sigma), & b \leq \sigma; \\ 0, & b > \sigma, \end{cases} \quad (1.17)$$

т.е. угол отклонения зависит не от относительной кинетической энергии сталкивающихся молекул, а лишь от относительного расположения молекул в физическом пространстве. Выражение (1.17) легко получить и из простых геометрических соображений.

2. Обрезанный потенциал гармонического осциллятора (рис. 7)

$$V(r) = \begin{cases} (\kappa/2)(r-\sigma)[r-(\sigma+a)], & r < \sigma+a; \\ 0, & r > \sigma+a. \end{cases} \quad (1.18)$$

В поле сил этого потенциала атом движется так, как будто он привязан пружиной (с жесткостью $\kappa = 8\epsilon/a^2$) к точке $r = \sigma + a/2$, в которой находится минимум потенциальной функции, равный $-a^2/4$. При $r = 0$ $V(r) = (\kappa/2)\sigma(\sigma+a)$, т.е. имеет конечное значение.

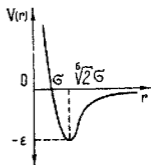


Рис. 8

3. Потенциал Леннарда-Джонса (рис. 8)

$$V(r) = \left[\epsilon \delta / (\delta - \nu) \right] (\delta / \nu)^{\nu / (\delta - \nu)} \left\{ (\sigma / r)^{\delta} - (\sigma / r)^{\nu} \right\}.$$

Этот потенциал хорошо описывает взаимодействие неполярных молекул и обычно употребляется при значениях $\delta = 12$, $\nu = 6$ (потенциал (6-12))

$$V(r) = 4\epsilon \left[(\sigma / r)^{12} - (\sigma / r)^6 \right]. \quad (1.19)$$

Максимальное значение ϵ энергии притяжения, которая обратно пропорциональна шестой степени расстояния и поэтому достаточно хорошо описывает индуцированное диполь-дипольное взаимодействие, достигается при $r = 2^{1/6} \sigma$; σ - значение r , при котором потенциальная энергия $V(r) = 0$, т.е. диаметр столкновения молекул с малой энергией. На малых расстояниях ($r < \sigma$) главную роль играет слабое, обратно пропорциональное двенадцатой степени расстояния; оно неплохо описывает силы отталкивания между большинством типов молекул. Тем не менее выбор значения $\delta = 12$ не является единственно возможным и обусловлен в основном математическими удобствами. Для потенциала (6-12) Леннарда-Джонса проведены наиболее полные численные расчеты углов отклонения и эффективных сечений столкновения [1].

4. Потенциал Морзе (рис. 9, а)

$$V(r) = \epsilon \left[v^{2/(v-1)} / (v-1) \right] \{ \exp[-va(r/\sigma-1)] - v \exp[-a(r/\sigma-1)] \}. \quad (1.20)$$

Эта функция ведет себя примерно так же, как и модель Лейнарда-Джонса. Обычно употребляемая форма потенциала Морзе получается, если в (1.20) положить $v = 2$ (кроме того, обозначим $D = 4\epsilon$, $c = a/\sigma$)

$$V(r) = D \{ \exp[-2c(r-\sigma)] - 2 \exp[-c(r-\sigma)] \}. \quad (1.21)$$

Функция $V(r)$ обращается в нуль при $r = \sigma - c^{-1} \ln 2$, а максимальное значение D энергии притяжения достигается при $r = \sigma$. В отличие от двухпараметрического потенциала (6-12) Леннарда-Джонса (1.19) потенциал Морзе (1.21) имеет три независимых параметра D , c , σ , подбором которых можно очень хорошо описать реальное взаимодействие между неполярными молекулами.

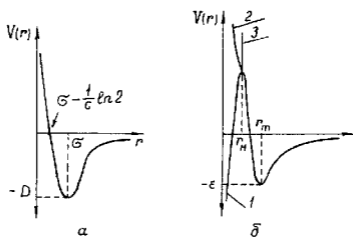


Рис. 9

5. Потенциал Букингема (рис. 9, б; кривая 1)

$$V(r) = a \exp(-Br) - cr^{-6} - dr^{-8}. \quad (1.22)$$

Притягивающая часть этого потенциала хорошо описывает индуцированное диполь-дипольное взаимодействие и индуцированное диполь-квадрупольное взаимодействие. Составляющая потенциала, связанная с отталкиванием, дает приближение в виде экспоненциального члена. Заметим попутно, что первый член в (1.22), называемый потенциалом Борна-Майера

$$V(r) = a \exp(-Br), \quad (1.23)$$

может быть использован при взаимодействиях частиц с достаточно большой энергией, т.е. когда можно пренебречь энергией притяжения. Потенциал Букингема сложнее в численных расчетах, чем модели Лейнарда-Джонса или Морзе, но, кроме более точного описания взаимодействия, обладает тем преимуществом, что является четырехпараметрическим. При $r \rightarrow 0$ функция $V(r) \rightarrow -\infty$, т.е. дает не-реальные значения, поэтому этот потенциал не годится для описания тех свойств сталкивающихся частиц, для которых окрестность нуля является существенной. В этом случае может быть использован потенциал Букингема - Корнера или же модифицированный потенциал Букингема $(6-8\text{exp})$ (рис. 9, б; кривые 2 и 3).

Выражения для этих функций вследствие их сложности здесь приводить не будем. Заинтересованный читатель может обратиться к монографии [1], где имеются сведения также и о других сферически-симметричных и зависящих от углов потенциалах.

Для конкретных расчетов, помимо выбора потенциальной функции, необходимо еще задать численные значения параметров используемого потенциала. Основными параметрами потенциалов типа функции Лейнарда-Джонса являются энергетический параметр ϵ - глубина потенциальной ямы и линейный параметр σ - расстояние наибольшего сближения двух молекул. Их определяют экспериментальным путем при взаимодействии между собой, как правило, одинаковых атомов и молекул. При взаимодействии между собой газовых атомов используются, например, данные о втором вирнальном коэффициенте или данные о вязкости и др. Вычисление параметров потенциалов для взаимодействующих атомов металлов производится на основе данных о параметрах решеток, теплоте сублимации и сжимаемости.

При взаимодействии с поверхностью происходит столкновение атомов различных элементов, однако значения параметров потенциала при взаимодействии разнородных атомов неизвестны. Для определения параметров потенциала взаимодействия между полярной (1) и неполярной (2) молекулами может быть использовано следующее комбинационное правило:

$$\sigma_{1,2} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2\xi^{1/6}; \quad \epsilon_{1,2} = (\epsilon_1 \epsilon_2)^{1/2} \xi^2, \quad (1.24)$$

где

$$\xi = 1 + \alpha_2 \mu_1^* (\epsilon_1 / \epsilon_2)^{1/2}, \quad 4\sigma_2.$$

Здесь α_2 - поляризуемость неполярной молекулы ($\text{в } \text{А}^{\circ}$),
 $\mu_1^* = \mu_1 / (\epsilon_2 \sigma_1^3)^{1/2}$ - приведенный дипольный момент в
 потенциале Штокмайера. Если обе молекулы неполярны, то
 $\xi = 1$ и мы получаем обычно используемую форму комби-
 национного правила [27-29]*).

§ 6. Потенциал коллективного взаимодействия

Как было отмечено выше, потенциальная энергия взаи-
 модействия между двумя материальными частицами явля-
 ется функцией только конфигурации этой системы (т.е.
 функцией расстояния и ориентаций). Если рассматриваемая
 система состоит более чем из двух частиц, то, независи-
 мо от количества элементов системы, взаимодействие
 между любыми двумя частицами осуществляется по то-
 му же самому закону, что и в случае наличия в системе
 только этой пары частиц; иначе потенциальная энергия
 взаимодействия двух произвольных частиц не зависит от
 размеров и пространственной конфигурации системы, в ко-
 торой выбрана эта пара.

В теории разреженного газа исключается ситуация,
 когда более двух частиц газа одновременно могут нахо-
 диться настолько близко одна от другой, чтобы могло осу-
 ществиться тройное соударение частиц. Иными словами,
 частицы газа движутся либо свободно, либо в поле сил,
 вызванных потенциальной функцией взаимодействия пары
 частиц. Когда молекула разреженного газа подлетает к
 твердой поверхности, то положение меняется. Атомы в
 кристаллической решетке материала поверхности располо-
 жены достаточно близко друг к другу, так что, вообще
 говоря, предположение о двойных соударениях может и не
 иметь места. Молекула газа будет находиться в поле сил,
 вызванных потенциальными функциями взаимодействия мно-
 гих пар (одним из партнеров в каждой паре всегда будет
 молекула газа), т.е. осуществляется так называемое кол-
 лективное взаимодействие. При этом будем считать, что
 выполняется предположение аддитивности или предполо-
 жение парности взаимодействия, которое означает в на-
 шем случае с одной молекулой газа, что

$$V_c = \sum_i V(r_i), \quad (1.25)$$

*) В цитированной выше работе Д.С.Стрижецова [24]
 приведены вычисленные по (1.24) при $\xi = 1$ значения па-
 раметров ϵ и σ потенциала Леннарда-Джонса для раз-
 личных пар взаимодействующих атомов.

где V_c - суммарная потенциальная энергия системы, r_i - расстояние от молекулы газа до атома с номером i твердого тела. Это предположение почти справедливо для дисперсионных сил, однако не выполняется для сил отталкивания. Ошибка, которая при этом допускается, имеет очень малое значение при обычных газокинетических столкновениях, за исключением столкновений с молекулами, имеющими тенденцию к ассоциированию, или с молекулами, обладающими водородной связью.

В соответствии с (1.25) потенциальная функция взаимодействия $V_c(A)$ атома газа, расположенного в точке A вблизи поверхности, с атомами твердой поверхности будет иметь следующий вид:

$$V_c(A) = V(r_0) + \sum_{p \neq 0} V(r_p); \quad (1.26)$$

$$V_c(A) = V(r_{00}) + \sum_{p, q \neq 0} V(r_{pq}). \quad (1.27)$$

Выражение (1.26) относится к двумерной модели твердого тела, а (1.27) - к трехмерной решетке. В этих соотношениях учтены только атомы поверхностного слоя. Нижние индексы обозначают номер атома поверхности, причем отсчет ведется от атома, ближайшего к атому газа (рис. 10, a - двумерная модель, b - трехмерная модель). Этот атом поверхности в дальнейшем будет называться начальным, и ему присваивается нулевой номер (0 или 00 в соответствии с размерностью).

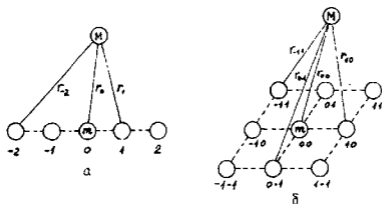


Рис. 10

Затем отнесем все длины к шагу решетки a_1 . В таком масштабе координаты любого атома на поверхности будут задаваться целыми числами p , q , а расстояние по нормали к поверхности будет выражаться в долях a_1 некоторым числом s , которое уже не будет целым. Предполагая, что такое обезразмеривание имеет место, можно записать

$$r_p^2 = p^2 + s^2; \quad r_{pq}^2 = p^2 + q^2 + s^2. \quad (1.28)$$

Вследствие того, что потенциалы взаимодействия все короткодействующие и сила притяжения достаточно быстро убывает с расстоянием, роль слагаемых с различными номерами в суммах (1.26) или (1.27) неодинакова: слагаемые, номера которых (по всем индексам) близки к нулю, будут давать основной вклад в указанные суммы для $V_c(A)$.

Приведем небольшой расчет [30] для оценки роли членов с большими номерами на величину $V_c(A)$. Для удобства выкладок предположим, что рассматриваемая точка A находится на нормали к поверхности, восстановленной из начального атома. В этом случае выражения для потенциала $V_c(A)$ примут вид

$$\left. \begin{aligned} V_c(A) &= V(r_0) + 2 \sum_{p=1}^{\infty} V(r_p); \\ V_c(A) &= V(r_0) + 4 \sum_{p=1}^{\infty} V(r_p) + 4 \sum_{\substack{p>0 \\ q>0}} V(r_{pq}). \end{aligned} \right\} \quad (1.29)$$

Заменим в (1.29) все $V(r_i)$ выражением для потенциала Леннарда-Джонса (1.19) и предположим, что постоянная σ в этом потенциале равна a_1 . Тогда с точностью до постоянного множителя будем иметь

$$V(r) = 1/r^{12} - 1/r^6. \quad (1.30)$$

Подставляя (1.30) с учетом (1.28) в (1.29), получим, что в данной фиксированной точке A над поверхностью $V_c(A)$ есть функция только одного переменного p в двумерном случае и двух переменных p, q в трехмерном варианте.

Обозначим через S_p частичную сумму ряда $\sum_{p=1}^{\infty} \psi(p)$,

где $\psi(p) = V(r_p)$. Так как рассматриваемый ряд сходится, то его остаток $R_p = \psi(p+1) + \psi(p+2) + \dots$ удовлетворяет неравенствам

$$\int_{p+1}^{\infty} f(p) dp < R_p < \int_p^{\infty} f(p) dp. \quad (1.31)$$

В несобственных интегралах (1.31) $f(p)$ является непрерывно убывающей функцией, принимающей при $p = 1, 2, \dots$ значения $\psi(1), \psi(2), \dots$.

Задавая конкретное значение p для начального атома, фиксируем количество соседних атомов. Их число равно $2p$. Суммарный потенциал $V_c(A)$ для конечного p можно вычислить, а неравенство (1.31) позволяет оценить погрешность, которая вносится из-за пренебрежения воздействием более отдаленных атомов поверхности. Интегралы в (1.31) для потенциала Леннарда-Джонса в приведенном виде (1.30) вычисляются аналитически.

В трехмерном варианте оценка второго члена в выражении для потенциальной функции (1.29) совпадает с неравенствами (1.31). Двойную сумму можно переписать несколько иначе:

$$\sum_{p=1}^{\infty} \left[\sum_{q=1}^{\infty} V(r_{pq}) \right] = \sum_{p \neq 1} S_{pq}.$$

Для нее справедлива оценка (1.31) при замене $f(p)$ на S_{pq} в предположении, что внутренняя сумма вычислена точно. Если же сумму по q вычислить приближенно, то остаток ее R_q удовлетворяет неравенству

$$\int_{q+1}^{\infty} V(r_{pq}) dq < R_q < \int_q^{\infty} V(r_{pq}) dq.$$

В результате этого общая погрешность увеличивается и для R_p уже будет справедлива оценка сверху в виде

$$R_p < \int_p^{\infty} \left[\sum_q V(r_{pq}) \right] dp + \sum_q R_q. \quad (1.32)$$

При фиксированном значении p можно вычислить все оценки для R_q . После суммирования по всем возможным p получаем второй член в неравенстве (1.32). Имея частичную сумму по q , интеграл в выражении (1.32) вычисляем обычным способом, при этом возможна перестановка суммирования и интегрирования.

Результаты расчетов относительной ошибки ΔR в потенциале взаимодействия для двух- и трехмерных решеток в зависимости от количества атомов, окружающих начальный, приведены в табл. 3.

Убывание ошибки ΔR с ростом числа соседей очень интенсивное, что говорит о незначительном влиянии на взаимодействие атома газа с поверхностью тех атомов поверхности, которые достаточно удалены от точки цели. Сказать то же самое относительно атомов, расположен-

ных во втором и последующих слоях, нельзя, так как приведенные выше оценки, вообще говоря, для этих атомов непригодны. Можно ожидать, что атомы решетки, распо-

Таблица 3

z	0,5		1,0		1,5		2,0	
	ΔR_p	ΔR_{pg}	ΔR_p	ΔR_{pg}	ΔR_p	ΔR_{pg}	ΔR_p	ΔR_{pg}
1	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	0,277	0,434	0,180	0,304	0,269	0,423
2	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	0,032	0,047	0,032	0,047	0,073	0,106
3	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	0,005	0,007	0,007	0,008	0,020	0,028
5	$0,3 \cdot 10^{-7}$	$0,4 \cdot 10^{-7}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	0,003	0,003
10	$0,1 \cdot 10^{-8}$	$0,1 \cdot 10^{-8}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$
20	$0,4 \cdot 10^{-10}$	$0,4 \cdot 10^{-10}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$

ложенные в нижележащих слоях, оказывают на процесс столкновения большее влияние, чем атомы, удаленные от начального на то же расстояние, но расположенные в поверхностном слое. Например, если атомы решетки совершают вертикальные колебания, то движение внутренних атомов вызывает резкие изменения в потенциалах взаимодействия с атомом газа; для атомов поверхностного слоя изменения относительных расстояний и потенциалов незначительные. Отсюда следует, что при оценке дальнедействующих сил от внутренних атомов твердого тела необходимо рассматривать всю динамику решетки.

Этот вопрос будет подробнее рассмотрен ниже.

§7. Функция распределения отраженных частиц

Выражение (1.16) представляет собой записанную в самом общем виде функцию распределения для отраженных от поверхности атомов газа. Как было отмечено в §2 первой главы, ядро рассеивания $K(\vec{v}, \vec{v}^*)$, входящее в указанное соотношение, зависит от большого количества различных факторов. В связи с этим точное теоретическое вычисление функции распределения отраженных частиц практически невозможно. В настоящее время обычно приходится пользоваться в конкретных расчетах более или менее правдоподобными предположениями о виде функции распределения отраженных молекул, используя при этом простейшие теоретические модели взаимодействия молекул газа с твердыми поверхностями, а также имеющиеся экспериментальные данные.

Предположим, что вид функции, аппроксимирующей истинную функцию распределения отраженных частиц, задан. Тогда эта приближенная функция будет содержать ряд свободных параметров, которые необходимо определять

из условий, зависящих от свойств поверхности и налетающих молекул. Например, один из этих параметров может быть определен из условия равенства числа падающих и отраженных молекул, следующие - из условий правильного определения с помощью приближенной функции распределения суммарных импульса, энергии и других макроскопических характеристик отраженных молекул. Могут быть и иные способы приближенного задания функции распределения отраженных частиц.

Одной из простейших теоретически возможных схем отражения является схема зеркального отражения молекул от поверхности, т.е. упругое отражение от идеально гладкой поверхности. При таком отражении касательная составляющая скорости сохраняется, а нормальная к поверхности составляющая меняет знак. Здесь не учитываются масса молекулы и температура поверхности, зеркальное отражение может иметь место только на чистой поверхности и при достаточно малом импульсе падающей частицы, когда длина волны де Бройля сравнима с порядком неровностей поверхности. Для тяжелых частиц эта схема является слишком грубым приближением и неприемлема вообще при больших энергиях.

Очевидно, что в случае зеркального отражения

$$\vec{v}' = \vec{v} - 2\vec{n}(\vec{v} \cdot \vec{n})$$

и вместо (1.16) можно написать условие

$$F(\vec{r}_s, \vec{v}', t) = F(\vec{r}_s, \vec{v} - 2\vec{n}(\vec{v} \cdot \vec{n}), t) = F_1(\vec{r}_s, \vec{v}, t), \quad (1.33)$$

т.е. ядро рассеивания имеет вид δ -функции

$$K(\vec{v}, \vec{v}') = \delta(\vec{v} - (\vec{v}' - 2\vec{n} \cdot (\vec{v}' \cdot \vec{n}))).$$

В схеме диффузного отражения предполагается, что распределение молекул, отразившихся от стенки, не зависит от распределения падающих молекул и представляет собой максвелловскую функцию*) при температуре стенки T_s . С точки зрения практических приложений диффузное отражение ближе к действительности, поскольку поверхность почти всегда покрыта адсорбционным слоем, имеет неровности и газовая молекула обычно отражается не после единственного столкновения, а после некоторой задержки на поверхности. Экспериментальные исследования при малых скоростях показывают, что отражение молекул газа от покоящегося тела обычно достаточно близко к диффузному.

*) См., например, [31].

При диффузном отражении функция распределения отраженных частиц задается следующим соотношением:

$$F(\vec{r}_s, \vec{v}', t) = n(m/2\pi kT_s)^{3/2} \exp(-m v'^2/2kT_s), \quad (1.34)$$

а ядро рассеивания - в виде

$$K(\vec{v}, \vec{v}') = (\vec{v} \cdot \vec{n})(1/2\pi)(m/kT_s)^2 \exp(-m v'^2/2kT_s). \quad (1.35)$$

Комбинируя две приведенные выше схемы отражения, можно получить так называемую схему зеркально-диффузного отражения, если ввести, следуя Максвеллу [32], коэффициент диффузного отражения α_τ . В этой схеме предполагается, что часть молекул α_τ после столкновения со стенкой отражается диффузно, а оставшаяся часть $1 - \alpha_\tau$ - зеркально. Из соотношений (1.33)-(1.35) сразу следует

$$\begin{aligned} F(\vec{r}_s, \vec{v}', t) &= (1 - \alpha_\tau)F(\vec{r}_s, \vec{v}' - 2\vec{n}(\vec{v}' \cdot \vec{n}), t) + \\ &+ \alpha_\tau n(m/2\pi kT_s)^{3/2} \exp(-m v'^2/2kT_s); \quad (1.36) \\ K(\vec{v}, \vec{v}') &= (1 - \alpha_\tau)\delta(\vec{v} - (\vec{v}' - 2\vec{n}(\vec{v}' \cdot \vec{n}))) - \\ &- \alpha_\tau (\vec{v} \cdot \vec{n})(1/2\pi)(m/kT_s)^2 \exp(-m v'^2/2kT_s). \end{aligned}$$

Заметим, что коэффициент диффузного отражения характеризует передаваемую стенке падающими молекулами долю тангенциального импульса. Вычислим тангенциальный импульс p_τ , приносимый на стенку падающими молекулами, и тангенциальный импульс p'_τ , уносимый отраженными молекулами. Имеем

$$\left. \begin{aligned} p_\tau &= -m \int_{\vec{v} \cdot \vec{n} < 0} F(\vec{r}_s, \vec{v}, t) \vec{v}_\tau (\vec{v} \cdot \vec{n}) d\vec{v}; \\ p'_\tau &= m \int_{\vec{v} \cdot \vec{n} > 0} F(\vec{r}_s, \vec{v}', t) \vec{v}'_\tau (\vec{v}' \cdot \vec{n}) d\vec{v}', \end{aligned} \right\} \quad (1.37)$$

где $\vec{v}_\tau, \vec{v}'_\tau$ - тангенциальная составляющая скорости соответственно падающей и отраженной молекул. Подставляя (1.36) в (1.37), нетрудно убедиться, что

$$p'_\tau = (1 - \alpha_\tau) p_\tau,$$

т.е. величина импульса, переданного молекулами газа стенке, равна $\alpha_\tau p_\tau$.

Некоторым улучшением модели зеркально-диффузного отражения является модель отражения с максвелловской функцией распределения, в которой отраженные молекулы имеют также поступательную скорость \vec{U}' [33]. Соглас-

но этой модели, молекулы, отраженные от поверхности, ведут себя, как газ в максвелловском равновесии со скоростью перемещения \vec{U}' , т.е. функция распределения отраженных частиц может быть представлена в виде

$$F(\vec{r}_s, \vec{v}', t) = n(m/2\pi kT_s)^{3/2} \exp[-(m/2kT_s)(\vec{v}' - \vec{U}')^2], \quad (1.38)$$

В отличие от функции распределения зеркально-диффузного отражения, в выражении (1.38) содержатся два параметра. Удобно выбрать за один из параметров угол ϑ'_U , составляемый вектором \vec{U}' с нормалью к поверхности, а за второй - приведенное значение скорости поступательного движения $S' = U'(m/2kT_s)^{1/2}$. Сравнение теоретических результатов с экспериментальными дает возможность оценить значения этих параметров, характеризующих отраженный газ, и путем соответствующего подбора значений ϑ'_U и S' добиться максимального совпадения теории с экспериментом.

Функцию распределения отраженных частиц в принципе можно аппроксимировать выражениями, содержащими и большее количество параметров [4, 34, 35], однако становится ненесным, из каких условий их определять. В то же время обработка экспериментальных данных на основе такой многопараметрической функции будет затруднительной. Эти два соображения необходимо иметь в виду при выборе той или иной модели отражения.

§ 8. Индикатриса рассеяния

Функция распределения отраженных частиц является функцией вектора скорости отраженных частиц, т.е. зависит от величины скорости v' и угла отражения ϑ' , а вероятность отражения молекулы с той или иной скоростью в том или ином направлении зависит от скорости и угла падения падающей молекулы. В кинетической теории газов обычно интересуются функцией распределения как функцией величины скорости молекул. Например, в состоянии равновесия молекулы в газе распределены по Максвеллу и количество молекул, обладающих той или иной скоростью, можно изобразить в виде симметричной кривой с максимумом в точке, соответствующей наиболее вероятной ско-

рости, равной средней массовой скорости *). Аналогичную кривую можно построить и для функции распределения отраженных от поверхности частиц. С практической точки зрения интерес представляет распределение отраженных частиц по углам ϑ' . Если изобразить число молекул, отраженных в каком-либо направлении (т.е. при фиксированном ϑ'), в виде отрезка соответствующей длины в данном направлении, то концы этих отрезков в полупространстве над твердым телом образуют замкнутую поверхность, называемую индикатрисой рассеяния.

Предположим, что молекулы газа падают на поверхность по нормали, т.е. $\vartheta = 0$, а отражаются диффузно. Тогда, согласно (1.34) и (1.35), можно вычислить число молекул, которые отражаются в направлении ϑ' . Вероятность отражения в любом направлении пропорциональна элементу поверхности единичной сферы, откуда получаем, что

$$F(\vec{r}'_s, \vec{v}', t) \sim \sin \vartheta',$$

а в декартовой системе координат с нормальной к поверхности осью Z для индикатрисы рассеяния имеем уравнение

$$x^2 + y^2 + (z - 1/2)^2 = 1/4. \quad (1.39)$$

Легко видеть, что функция распределения отраженных молекул симметрична относительно нормали, а индикатриса рассеяния представляет собой сферу диаметром $1/2$. Формула (1.39) выражает так называемый закон косинусов.

По мере того как увеличивается угол падения ϑ падающих молекул, индикатриса рассеяния будет деформироваться, превращаясь в эллипсоид со все возрастающим углом наклона. Этот экспериментальный факт можно легко получить теоретически для модели зеркально-диффузного отражения (1.36). В последнем случае индикатриса рассеяния отраженных частиц будет складываться из закона косинусов для диффузно-отраженных молекул и δ -функции для пучка молекул, испытавших чисто зеркальное отражение. С уменьшением коэффициента диффузного отражения α_{τ} пнк, вызываемый зеркальным отражением, будет расти и индикатриса рассеяния приобретает все более вытянутую форму (рис. 11).

*) Функция распределения Максвелла достигает максимума в точке, для которой показатель в экспоненте обращается в нуль, т.е. когда обращается в нуль тепловая скорость, равная разности линейной скорости молекулы и средней массовой скорости (см. [1, гл. 7]).

На рис. 12 приведены индикатрисы рассеяния, вычисленные теоретически, и экспериментальные точки [33, 36] для молекул азота на кристаллах фтористого лития при угле падения $\vartheta = 45^\circ$, где $\circ \circ \circ \circ$ - эксперимент Херлбата; — — — теория Ночиллы ($\vartheta'_U = 60^\circ$, $S' = 1$); - - - - зависимость по косинусу; - зеркально-диффузное отражение ($\alpha_\tau = 0,5$). Предельные распределения - закон косинусов и зеркальное отражение при $\vartheta = \vartheta'$ довольно далеки от экспериментальных кривых. Зеркально-диффузная схема при $\alpha_\tau = 1/2$ является грубым приближением, а модель (1.38) при $\vartheta'_U = 60^\circ$ и $S' = 1$ дает кривую, практически совпадающую с экспериментальной. Однако если изменить угол ϑ , то изменятся и значения параметров ϑ'_U и S' , что не позволяет для данного типа взаимодействующих атомов газа и поверхности получить постоянные величины этих параметров.

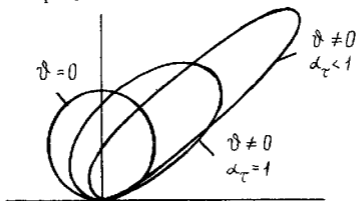


Рис. 11

По мере увеличения углов падения добиться совпадения результатов эксперимента с теорией становится все труднее и труднее. В основном это относится к той части индикатрисы рассеяния, которая лежит во втором квадранте,

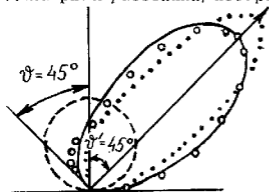


Рис. 12

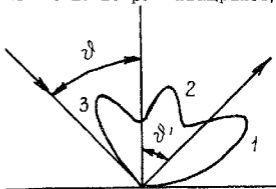


Рис. 13

так как в первом квадранте совпадение теории и эксперимента сохраняется. В целом эксперимент дает поток от-

раженных молекул, который превосходит поток, рассчитанный теоретически. Это вызвано тем, что при скользящем падении на основные закономерности накладывается вторичный эффект, заключающийся в отражении значительной части падающих молекул по направлению к источнику.

Экспериментальные исследования указывают еще на одно явление, которое аппроксимационными теориями трудно описать, а именно: в экспериментах обнаружено (см., например, [37]), что индикатриса рассеивания не является выпуклой кривой, а имеет многопиковый характер. Наиболее характерными из этих пиков являются (см. рис. 13) 1 - околосрединный максимум; 2 - околосрединный максимум; 3 - обратный максимум. В экспериментах на чистой поверхности многопиковый характер функции распределения отраженных частиц не проявляется, зато это свойство становится заметным при изучении отражения от поверхностей с примесями. Отметим, что в точных численных расчетах взаимодействия молекул газа с чистыми поверхностями у индикатрисы рассеивания также было обнаружено больше одного максимума [24]. Двухпиковый характер имеет функция распределения для отраженных от грани (100) объемноцентрированного кристалла частиц с отношением $\mu = 0,5$ при энергии взаимодействия, соответствующей скорости $v \sim 10$ км/сек, и углах падения $\vartheta = 30^\circ$ (рис. 14).

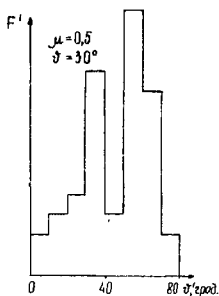


Рис. 14

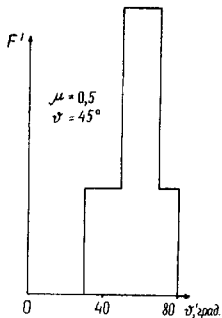


Рис. 15

Первый максимум является околосрединным, а второй соответствует углам, в два раза большим (околосрединный максимум), обратного максимума нет. С увеличением угла ϑ околосрединный максимум размывается

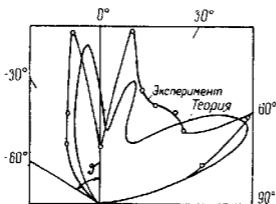


Рис. 16

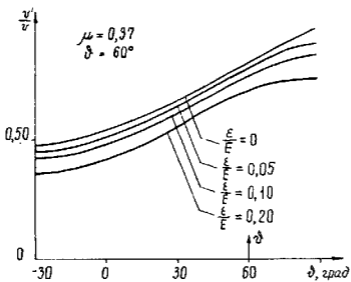


Рис. 17

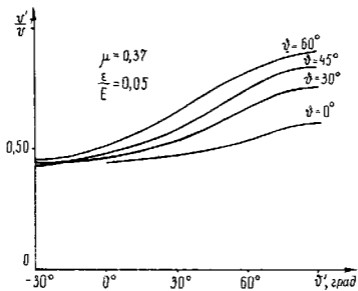


Рис. 18

и при $\beta = 45^\circ$ индикатриса имеет лишь один околозеркальный максимум (рис. 15).

Посредством численных расчетов, в которых учитывается присутствие на поверхности адсорбционного слоя, в [38] были получены теоретические кривые для потока отраженных молекул, причем достигнуто хорошее совпадение с экспериментом. На рис. 16 приведена теоретическая кривая для потока молекул азота, отраженных от покрытого молекулами воды поверхности серебра, при следующих параметрах взаимодействия: $\beta = 60^\circ$, $E = 1,2 \text{ эв}$ и энергии связи между адсорбированным атомом и атомом поверхности, равной $0,23 \text{ эв}$. Экспериментальные результаты соответствуют $E = 1,2 \text{ эв}$, $T_s = 470^\circ \text{ К}$.

Зависимость скорости отраженных частиц, отнесенной к скорости падения, от угла рассеяния β' приведена на рис. 17 и 18. Численные значения параметров взаимодействия указаны на рисунках. Все результаты, приведенные на рис. 17-18, относятся к рассеянию пучка атомов аргона на поверхности серебра.

Приведенные примеры показывают, что форма индикатрисы существенно зависит от различных параметров взаимодействия.

§ 9. Коэффициенты аккомодации

Исходя из теоретических моделей отражения, рассмотренных в § 7 первой главы, а также экспериментальных исследований, которых мы коснулись в предыдущем параграфе, можно сделать вывод, что обмен энергией и импульсом между молекулами газа и атомами кристаллической решетки происходит лишь частично. Если известна модель отражения, то долю импульса и энергии, переданную молекулами газа твердой поверхности, можно вычислить и выразить через некоторые параметры.

При рассмотрении зеркально-диффузной схемы отражения мы убедились, что коэффициент диффузного отражения α_τ характеризует ту часть тангенциального импульса, которая передается стенке падающими молекулами. Следовательно, коэффициент α_τ можно выбрать в качестве характеристики обмена тангенциальной составляющей импульса. Определим величину

$$\alpha_\tau = (p_\tau - p'_\tau) / (p_\tau - p_{\tau_s}), \quad (1.40)$$

которую будем называть коэффициентом аккомодации тангенциального импульса. Аналогично вводится коэффициент аккомодации нормального импульса

$$\alpha_n = (p_n - p_n') / (p_n - p_{n_s}), \quad (1.41)$$

где p_n , p_n' - соответственно величина нормальной составляющей импульса падающих и отраженных частиц, а индекс s у составляющих импульса означает, что скорость вылета частицы с поверхности соответствует температуре последней.

По аналогии с предыдущим долю передаваемой при взаимодействии энергии будем характеризовать коэффициентом аккомодации энергии

$$\alpha_e = (E - E') / (E - E_s), \quad (1.42)$$

где E , E' - соответственно энергия, приносимая падающими молекулами, и энергия, которая уносится отраженными молекулами.

Термин "коэффициент аккомодации" был впервые введен Кнудсенем [39] при рассмотрении им явления молекулярной теплопроводности как выражение того факта, насколько молекулы газа, сталкивающиеся с поверхностью твердого тела, "приспосабливаются" к температуре тела. Кнудсен определил это приспособление через термический коэффициент аккомодации

$$\alpha_e^T = (T - T') / (T - T_s),$$

где T - температура газа, T' - температура отраженного газа, T_s - температура поверхности.

Интервал возможных значений введенных коэффициентов заключен между нулем и единицей. Коэффициент аккомодации энергии $\alpha_e = 0$, если набегающие молекулы не отдают энергию стенке (как в случае зеркального отражения), и $\alpha_e = 1$, если молекулы газа приходят в термическое равновесие со стенкой (т.е. полностью аккомодируют, как в схеме полного диффузного отражения).

Таким образом, коэффициенты аккомодации импульса и энергии являются некоторыми суммарными осредненными характеристиками процесса взаимодействия газа с поверхностью. Если все молекулы газа обладают одной и той же скоростью и сталкиваются с холодной поверхностью, то достаточно рассматривать лишь одно единственное столкновение, и вычисление коэффициентов аккомодации (1.40) - (1.42) сводится к вычислению скорости v' отраженной частицы, т.е.

$$\alpha_e = 1 - v'^2/v^2; \quad \alpha_\tau = 1 - v'_\tau/v_\tau; \quad \alpha_n = 1 - v'_n/v_n,$$

где индекс n относится к нормальной составляющей вектора \vec{v} , а τ - к касательной.

В общем случае для получения суммарных коэффициентов аккомодации необходимо провести осреднение как по скоростям, так и по элементу поверхности.

По известным коэффициентам аккомодации можно вычислить силы, которые действуют на тело, помещенное в поток разреженного газа. Особенно удобны α_e , α_n , α_τ при расчете обтекания выпуклых тел свободномолекулярным потоком. В этом случае отпадает вопрос определения функции распределения отраженных частиц, а полные импульс и энергия, передаваемые стенке падающими молекулами, равны

$$P_\tau = m \int_{\vec{v} \cdot \vec{n} < 0} \alpha_\tau(v, \vartheta) \vec{v}_\tau v \cos \vartheta F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v};$$

$$P_n = m \int_{\vec{v} \cdot \vec{n} < 0} \alpha_n(v, \vartheta) v^2 \cos^2 \vartheta F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v};$$

$$E = (m/2) \int_{\vec{v} \cdot \vec{n} < 0} \alpha_e(v, \vartheta) v^3 \cos \vartheta F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v}.$$

После этого уже нетрудно выписать выражения для коэффициента сопротивления C_D или других аэродинамических характеристик тел, движущихся в разреженном газе [4].

Вместо коэффициентов аккомодации часто удобнее пользоваться другими безразмерными величинами τ' , p , q , называемыми коэффициентами обмена, которые определяются как отнесенные к падающим потокам полные импульс и энергия, приходящие на единичную площадку в единицу времени [40-42]. Очевидно, что коэффициенты обмена однозначно связаны с коэффициентами аккомодации.

Связывающие их соотношения имеют вид

$$\tau' = \alpha_\tau \sin \vartheta \cos \vartheta;$$

$$p = (2 - \alpha_n) \cos^2 \vartheta + (\alpha_n/2) (2\pi k T_s / mv^2)^{1/2} \cos \vartheta;$$

$$q = \alpha_e (1 - 4k T_s / mv^2) \cos \vartheta.$$

При столкновении с поверхностью многоатомной молекулы одного коэффициента аккомодации энергии α_e , связанного лишь с поступательной энергией набегающих частиц, будет недостаточно для описания энергообмена. В процессе столкновения внутренняя энергия молекулы в целом может как увеличиваться, так и уменьшаться, а также переходить из одного вида в другой. Кроме того,

часть энергии стенки может пойти на возбуждение внутренних степеней свободы молекулы газа. В соответствии с этим внутренняя энергия E_i' , отраженной молекулы, которая имеет i степеней свободы, может быть представлена в виде

$$E_i' = \sum_j (\sum_l \alpha_{lj} E_{il} + \alpha_j E + \alpha_{sj} T_s), \quad (1.43)$$

где коэффициенты α_{lj} определяют долю внутренней энергии l -вида, переходящей при столкновении со стенкой в энергию j -вида, коэффициенты α_j - долю поступательной энергии молекулы, переходящей во внутреннюю энергию j -вида, а коэффициенты α_{sj} определяют долю энергии атомов твердой поверхности, которая идет на возбуждение внутренней энергии j -вида. Поскольку возможны как прямые, так и обратные переходы энергии от одних степеней свободы к другим, то, в отличие от коэффициентов аккомодации поступательной энергии α_c и импульса α_τ, α_n , введенные по (1.43) коэффициенты аккомодации могут иметь любой знак.

В приближенной постановке удобно рассматривать лишь два коэффициента аккомодации энергии: α_c - коэффициент, связанный с обменом поступательной энергии и α_i - коэффициент аккомодации всей внутренней энергии.

§ 10. Система определяющих параметров

Большое количество различных факторов, определяющих акт взаимодействия молекулы газа с твердой стенкой, усложняет теоретическое рассмотрение вопроса. В предыдущих параграфах этой главы описано явление в целом, где были введены те или иные функции, параметры и коэффициенты. При этом мы не придерживались определенного уровня описания^{*)}. Это объясняется тем, что для опреде-

^{*)} В обзорной статье [13] дается следующая классификация уровней описания в зависимости от масштаба:

а) молекулярный уровень характеризуется уравнениями Чьютона для траекторий $\vec{r}_n(t)$, $n = 1, 2, \dots, N$, громадного числа частиц;

б) бальмановский уровень описывается кинетическими уравнениями для одночастичных функций распределения $F_i(\vec{r}, \vec{v}, t)$, $i = 1, 2, \dots, M$, M - число компонент газа;

в) термодинамический уровень содержит уравнения переноса для плотности n_i , скорости \vec{v}_i , температуры T_i и других макроскопических величин, зависящих от \vec{r}, t .

ления макроскопических характеристик взаимодействия, к чему в итоге и сводится задача, недостаточно описания, например, на термодинамическом уровне. Чтобы построить индикатрису рассеяния, нужно иметь функцию распределения отраженных частиц или же решение уравнений движения всех взаимодействующих атомов. Аналогично вычисляются коэффициенты аккомодации. С другой стороны, если известна температура поверхности (несомненно макроскопическая характеристика), то облегчается построение функции распределения, да и самой модели отражения.

Следовательно, изучение взаимодействия атомов и молекул газа с поверхностью требует построения и исследования ряда функций и решения многих задач, выделяемых физической природой явления. Перечислим их.*

Основными являются потенциалы взаимодействия. Потенциальная функция взаимодействия между атомами газа и поверхности в дальнейшем будет называться внешним потенциалом, а потенциал внутри решетки - внутренним. Связь адсорбированных на поверхности атомов с атомами решетки осуществляется через потенциал адсорбции. Все потенциалы являются только функциями расстояния $V = V(r)$.

Через функцию распределения $F(\vec{r}, \vec{v}, t)$ определяются функции взаимодействия, через которые выражается результат взаимодействия с телом молекул газа. Пусть частица, падающая на поверхность, имеет скорость v_i и внутреннее состояние i (назовем ее i -компонентой газа). Вылетающую с поверхности частицу отнесем к j -компоненте. Определим основные функции взаимодействия, подразумевая, что они зависят как от радиус-вектора точки, r_s поверхности, так и от времени t :

$I_i^j(\vec{v}_i, \vec{v}_j)$ - плотности распределения рассеянных частиц j -компоненты;

$W_i^j(\vec{v}_i, \vec{v}_j)$ - плотности распределения распыленных частиц;

$S_i(\vec{v}_i)$ - вероятность захвата частицы i -компоненты;

$R^j(\vec{v}_j)$ - плотность распределения эмитсирующих частиц.

Интегрирование этих функций по скоростям с индексами, совпадающими с верхними индексами у функций, дает соответственно, $I_i^j(\vec{v}_i)$ - вероятность $i \rightarrow j$ -рассеяния

* Подробнее см. обзорную статью [43].

при скорости падения \vec{v}_i , $W_i^j(\vec{v}_i)$ - среднее число частиц j -компоненты, выбиваемых с поверхности при столкновении с ней частицы i -компоненты, R^j - среднее число спонтанно эмитирующих с единичной площадки в единицу времени частиц j -компоненты.

Для совместного рассмотрения рассеяния и распыления можно ввести функцию $T_i^j = I_i^j + W_i^j$. Очевидно, что $\sum_j I_i^j(\vec{v}_i) + S_i(\vec{v}_i) = 1$.

При интегрировании функции $I_i^j(\vec{v}_i, \vec{v}_j)$ по величине скорости \vec{v}_j получаем угловое распределение рассеянных частиц по направлениям $I_{\Omega}^j(\vec{v}_i)$ - индикатрису рассеяния. Интегрирование функций взаимодействия после умножения их на $1, \vec{v}_j, v_j^2$ по скоростям вылетающих частиц \vec{v}_j позволяет получить такие характеристики взаимодействия, как средние значения плотности, скорости и энергии отраженных частиц при фиксированных условиях взаимодействия. Через эти средние значения, как уже указывалось выше, вычисляются коэффициенты аккомодации (или равноценные им коэффициенты обмена) импульса и энергии.

В рассматриваемые функции взаимодействия, к которым относятся и потенциалы, входит целый ряд параметров. Функция распределения падающих частиц содержит массу и макроскопическую скорость атомов газа. Расположение атомов поверхности можно описывать плотностью совместного их распределения по координатам и скоростям колебания. Эта функция содержит массы атомов поверхности (включая и адсорбированные атомы), параметры кристаллической решетки (тип решетки, форму поверхностных граней, постоянные решетки), заполнение адсорбционного слоя и температуру. Характерными параметрами потенциалов взаимодействия являются глубина потенциальной ямы, расстояние до минимума потенциальной энергии, расстояние наибольшего сближения частиц с нулевой относительной энергией, наклон ветви отталкивания и др.

Множество параметров, имеющих различные размерности и абсолютные величины, делает рассмотрение зависимости от них затруднительным. Поэтому желательно свести число параметров к минимуму при сохранении требуемой полноты описания явления как путем отбрасывания некоторых, так и путем составления безразмерных комбинаций. Обезразмеривание может быть различным в зависимости от целесообразности и удобства данного представ-

ления, тем не менее можно указать на общие принципы обезразмеривания и основные безразмерные величины, которые встречаются почти во всех постановках. В дальнейшем будем в каждой конкретной задаче оговаривать способ обезразмеривания, если он не совпадает с приводимым в этом параграфе.

Одним из основных параметров в задаче взаимодействия является отношение масс атома газа и атома стенки

$$\mu = M/m.$$

Поскольку будем рассматривать всегда только взаимодействие газа с поверхностью, то предполагается, что

$$0 < \mu < 1.$$

При рассмотрении примесей на поверхности вводится отношение массы m_a адсорбированного атома к массе атома кристаллической решетки

$$\mu_a = m_a/m.$$

Здесь естественно выбрать длину a_1 шага (постоянной) решетки за линейный масштаб. Однако при исследованиях зависимости функций взаимодействия от величины шага такой способ обезразмеривания не всегда является удобным. Для этих целей с успехом может быть использован параметр σ потенциала (6-12) Леннарда-Джонса, имеющий размерность длины. Такой выбор оправдан тем, что в дальнейшем именно этот потенциал будет употребляться чаще других. Безразмерный шаг решетки, следовательно, будет равен

$$\alpha_0 = a_1/\sigma.$$

Если внутренний потенциал является гармоническим, т.е. задан формулой (1.18), то за характерное время процесса удобно принять полупериод колебания атома в кристалле, т.е. представить время t в виде [44-46]

$$t = (m/\kappa)^{1/2} \tau/2,$$

где τ - безразмерно. Иногда выгодно характерное время процесса представить в несколько иной форме, например σ/v [47], однако пропорциональность полупериоду колебаний при этом сохраняется. Если внутренний потенциал не является гармоническим, а для внешнего потенциала вводится некоторый радиус включения взаимодействия r_f , на расстояниях больше которого молекула газа движется как свободная, то характерное время выражается как от-

ношение r_f/v , где r_f и v относятся к моменту $t = 0$, а

$$t = \tau \rho \sigma / v,$$

где ρ безразмерно [48]. Нетрудно установить, что для выбранного характерного времени пропорциональность полупериоду гармонических колебаний также формально сохраняется.

Произвол в выборе безразмерных энергетических параметров может быть еще большим. В случае гармонической решетки удобнее всего относить все энергетические параметры к энергии связи в решетке или же к пропорциональной этой энергии величине. В случае, когда внешний потенциал тоже является гармоническим (с силовой постоянной κ_0), в качестве одного из энергетических параметров будем выбирать отношение

$$\beta = \kappa_0 / \kappa,$$

а для любого другого внешнего потенциала с ямой величины ϵ - соотношение

$$\epsilon_\beta = \epsilon / (\kappa \sigma^2). \quad (1.44)$$

Связь параметров β и ϵ_β легко установить, если разложить потенциальную функцию (6-12) Леннарда-Джонса вблизи точки $r = 2^{1/6} \sigma$. Коэффициент, стоящий при члене $(r - \sigma 2^{1/6})^2$, очевидно, нужно отождествить с коэффициентом, стоящим при квадратичном члене в разложении (1.7). Получим

$$\kappa_0/2 = 36\epsilon / (2^{1/3} \sigma^2); \quad \epsilon = 2^{1/3} \sigma^2 \kappa_0 / 72,$$

или

$$\epsilon_\beta = (2^{1/3} / 72) \beta. \quad (1.45)$$

Чтобы β и ϵ_β были одного порядка, в (1.45) можно ввести числовой коэффициент^{*}). Когда внутренний потенциал отличается от гармонического, то вместо одного параметра (β или ϵ_β) следует ввести два параметра, например безразмерные глубины потенциальных ям для внешнего и внутреннего потенциалов соответственно, отнеся размерные величины к энергии набегающего атома газа. Если же начальная колебательная энергия тела E_s , которую можно обезразмерить указанным только что способом, равна нулю, то в численных расчетах достаточно представлять потенциальную энергию взаимодействия в долях максимального ее значения [47-49].

^{*}) В работе Д.С.Стриженова и Ю.А.Рыжова [47] этот коэффициент равен 24.

Одной из главных энергетических характеристик взаимодействия является энергия набегающего атома газа. Ее выражение в безразмерной форме также допускает множество вариаций. Для обезразмеривания можно использовать энергию, связанную либо с внешним потенциалом, либо с внутренним. В последнем варианте безразмерная начальная скорость v_E падающей частицы определяется из соотношения

$$\mu v_E^2 / 2 = E / (\kappa \sigma^2), \quad (1.46)$$

где $E = M v^2 / 2$ - начальная энергия. Обезразмеривание относительно глубины потенциальной ямы внешнего потенциала выполняется согласно формуле [50]

$$M v^2 = 2 l \epsilon, \quad (1.47)$$

в которой числовой коэффициент может иметь и другое значение [45, 46].

Безразмерный параметр l , таким образом, показывает, во сколько раз энергия набегающего атома E больше максимума энергии притяжения. Используя вместе с (1.47) определение ϵ_β по (1.44), получаем выражение для безразмерной скорости

$$v_E = (2 l \epsilon_\beta / \mu)^{1/2}.$$

Очевидно, что по аналогии с (1.46) безразмерную начальную скорость можно определить из соотношения

$$\mu v^E = [E / (\epsilon \mu)]^{1/2}. \quad (1.48)$$

Заметим, что отношение безразмерных скоростей, определяемых по (1.46) и (1.48), пропорционально $\epsilon_\beta^{1/2}$ и

$$v^E = (l / \mu)^{1/2}.$$

Кроме рассмотренных выше безразмерных параметров взаимодействия, в постановке задачи будут содержаться еще два угла: δ - угол падения, отсчитываемый от нормали к поверхности, и φ - азимутальный угол падения. Если потенциалы взаимодействия содержат больше двух размерных параметров, то добавится также соответствующее количество безразмерных параметров. Могут быть добавлены и другие параметры.

Как уже было отмечено, основное наше внимание будет приковано к исследованию взаимодействия разреженных газовых потоков с достаточно большими энергиями (порядка первой космической скорости) с твердыми (главным обра-

зом металлическими) поверхностями. В соответствии с этим перечислим основные предположения, используемые в дальнейшем, а также диапазоны изменения параметров взаимодействия.

Налетающие на поверхность частицы имеют скорость $6-10 \text{ км/сек}$, что составляет, например, для молекул азота энергию $E \sim 10 \text{ эв}$. Если падающий поток молекул газа моноэнергетический, то его можно охарактеризовать одной общей для всех молекул скоростью \dot{U} , а функцию распределения представить в виде δ -функции:

$$F(\vec{r}, \vec{v}, t) = n\delta(\vec{v} - \dot{U}). \quad (1.19)$$

Распределение в виде (1.49) является очень удобным и простым в обращении. Более естественным является, однако, максвелловское распределение падающих частиц

$$F(\vec{r}, \vec{v}, t) = n[M/(2\pi kT)]^{3/2} \exp\{-[M/(2kT)](\vec{v} - \dot{U})^2\},$$

которое будет также использовано в дальнейшем.

Что касается структуры поверхностей, то здесь будем рассматривать преимущественно решетки кубического типа, состоящие из тяжелых атомов. Из потенциалов предпочтительными будут считаться гармонический, (6-12) Леннард-Джонса и Морзе, параметры которых будут выбираться с учетом конкретных свойств сталкивающихся частиц *).

Исходя из реальных значений размерных величин, безразмерные параметры взаимодействия будут изменяться в следующих интервалах: $\mu - 0 : 1,0$; $\alpha_0 - \sim 1,0$; $\tau - \sim 1,0 \div 10$; $\rho - \sim 2 : 3$; $\beta - \sim 10^{-2} \div 10^0$; $\varepsilon_\beta - \sim 10^{-2}$; $v_E - \sim 10^2$; $l - 10^1 \div 10^3$.

В оправдание классической механики при решении задачи взаимодействия газа с поверхностью можно указать, что диапазон рассматриваемых энергий в смысле применимости классического подхода очень удобен, так как квантовомеханические эффекты при столкновениях частиц проявляются лишь при относительно низких энергиях. Точные границы применимости классической механики можно получить путем сравнения окончательных результатов, полученных с использованием классической и квантовой механики при одинаковой физической постановке задачи, т.е. уже после решения самой задачи. Однако в поисках спосо-

*) Относительно параметров потенциалов см. монографию Гиршфельдера, Кергиса и Берда [1] и диссертацию Д.С.Стриженова [24].

ба решения более ценными являются приближенные оценки границ применимости классического подхода. Они могут быть получены при рассмотрении элементарных процессов, сопровождающих обмен энергией и импульсом падающего атома с твердой поверхностью.

Если длина λ волны де Бройля падающего атома много меньше расстояния между атомами в кристалле, т.е.

$$\lambda/a_1 = h/2\pi Mva_1 \ll 1, \quad (1.50)$$

то можно пренебречь взаимодействием волн, рассеянных на соседних атомах решетки. Иными словами, в таком случае можно пренебречь интерференцией газовых атомов на кристаллической решетке - процессом, который не может быть описан классически. Подставляя в (1.50) численные значения входящих параметров, убеждаемся, что при рассматриваемых скоростях это условие выполняется и взаимодействие атома с кристаллом может быть рассмотрено как суперпозиция индивидуальных взаимодействий с каждым атомом решетки. Нетрудно убедиться, что при любых скоростях из классического рассмотрения следует исключить столкновения, оканчивающиеся очень малым отклонением падающей частицы. Угол отклонения χ всегда мал при больших прицельных расстояниях, а для потенциалов с минимумом - еще и при тех значениях b , когда сила притяжения и отталкивания взаимно компенсируют друг друга. Однако взаимодействия на больших расстояниях не могут существенно повлиять на обмен энергией и импульсом, а столкновений при "критическом" значении b очень мало, так что квантовомеханические поправки к результатам классических вычислений не оправдали бы затрат на их расчет, являясь пренебрежимо малыми.

Если принять классическую эйнштейновскую модель кристалла, то рассмотрение задачи взаимодействия намного упрощается.

Использование этой модели возможно лишь тогда, когда амплитуды колебаний атомов в решетке малы по сравнению с межатомными расстояниями, а время взаимодействия меньше периода собственных колебаний атома кристалла.

Учет теплового движения атомов в кристалле не вызывает принципиальных трудностей, за исключением увеличения объема вычислений из-за необходимости осреднения по всем возможным фазам колебаний. Пренебречь тепловым движением атомов решетки, очевидно, можно тогда, когда температура тела достаточно низкая, а

энергия набегающих молекул высокая. Если же плотность потока падающих частиц увеличивается, то решетка может не успеть успокоиться за время между падениями частиц в одну и ту же точку поверхности, тем самым предположение о первоначальной неподвижности атомов в кристалле становится несправедливым.

В дальнейшем при использовании тех или иных предположений будем давать также количественные критерии их применимости.

Глава вторая

ОТРАЖЕНИЕ ОТ НЕПОДВИЖНОЙ РЕШЕТКИ

§ 1. Парное взаимодействие твердых сфер

Из изложенного в предыдущей главе описания явления становятся ясными трудности, которые возникают при решении задачи взаимодействия атома газа с твердой поверхностью. Попытки решить поставленную задачу содержат те или иные упрощающие предположения, и методы решения, которые будут рассмотрены ниже, в основном различаются тем, что опираются на различные исходные предпосылки.

Первая работа, посвященная вычислению коэффициента аккомодации энергии методами классической механики, исходя из известных свойств атомов газа и твердой поверхности с использованием простейшей модели гладких упругих сфер, принадлежит Бауле [51].

Твердое тело заменяется одним свободным атомом, который в начальный момент времени покоится в своем положении равновесия, т.е. предполагается, что температура тела $T_s = 0$ и поверхность свободна от примесей. Рассмотрим кратко смысл сделанных предположений.

Очевидно, что одним из основных параметров, определяющих явление, будет энергия E падающих на поверхность частиц газа. Если она достаточно большая, то главную роль в столкновении будет играть крутая ветвь потенциала отталкивания. В данном случае разумным предположением является как раз представление как атомов поверхности, так и частиц газа твердыми гладкими, идеально

упругими сферами. Хотя эффективные радиусы этих сфер, вообще говоря, зависят от скоростей, их можно считать постоянными, если диапазон рассматриваемых энергий не слишком велик.

Замена поверхности одним атомом означает, что предполагается парность столкновения. На самом деле в акте столкновения атома газа с каким-либо атомом поверхности участвуют также и другие атомы, окружающие выбранный. Их количество тем больше, чем больше время взаимодействия. Если время взаимодействия τ сравнимо с периодом колебания τ_s атома решетки, что будет при тепловых скоростях падающих на поверхность атомов газа, то пренебрежение влиянием соседних атомов поверхности может привести к грубым ошибкам. Кроме указанного, необходимо принимать во внимание и тот факт, что при больших μ и E столкновение может сопровождаться внедрением атома газа в решетку и отношение времен τ/τ_s уже не будет малым. Оценим это отношение для атома азота при скорости $v = 10$ км/сек ($E \approx 14$ эв), принимая за время эффективного взаимодействия выражение $2/vB$, где $B \approx 4 \cdot 10^8$ см⁻¹ — параметр в потенциале (1.23) Борна-Майера. Смысл этого соотношения заключается в том, что интенсивное взаимодействие происходит лишь на ограниченном интервале $\tau = 1/B$ (это следует из смысла коэффициента B , имеющего размерность см⁻¹ и отражающего крутизну потенциала отталкивания (1.23)). За время эффективного взаимодействия частица газа дважды пробегает этот интервал, откуда и следует приближенная оценка [52]

$$\tau \approx 2\tau/v = 2/vB.$$

За период колебания приближенно можно принять 10^{-13} сек. Следовательно, $\tau/\tau_s \approx 1/20$, и можно говорить об относительной кратковременности взаимодействия и о парности столкновения.

Замена твердого тела одним свободным атомом означает также, что процесс передачи энергии внутрь решетки атомом поверхности, который вследствие удара выходит из квазистационарного состояния, отделяется от акта столкновения. Поскольку газ разреженный, то атом поверхности, прежде чем произойдет следующее столкновение, успеет прийти в квазистационарное состояние. Заметим, что при этом $T_s \neq 0$, однако поскольку скорость колебательного движения атомов поверхности мала по сравнению со скоростью падающей частицы, то приближенно можно ее не учитывать.

Итак, рассмотрим столкновение двух атомов, которые представляют собой твердые гладкие упругие сферы, имеющие до столкновения скорости \vec{v} (атом газа) и \vec{u} (атом поверхности) соответственно. Так как при ударе изменяются только составляющие скорости вдоль направления линии центров сфер, то можно ограничиться рассмотрением лишь этих составляющих, которые будем обозначать индексом λ внизу. За положительное направление примем направление от точки касания в сторону центра атома газа (рис.

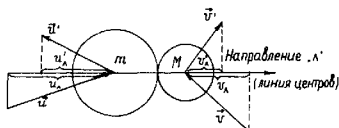


Рис. 19

19). Тогда законы сохранения импульса и энергии примут вид

$$-Mv_{\lambda} + mu_{\lambda} = Mv'_{\lambda} - mu'_{\lambda}; \quad (2.1)$$

$$Mv_{\lambda}^2/2 + mu_{\lambda}^2/2 = Mv'^2_{\lambda}/2 + mu'^2_{\lambda}/2, \quad (2.2)$$

которые можно записать в виде

$$M(v_{\lambda} + v'_{\lambda}) = m(u_{\lambda} + u'_{\lambda});$$

$$M(v_{\lambda} - v'_{\lambda})(v_{\lambda} + v'_{\lambda}) = -m(u_{\lambda} - u'_{\lambda})(u_{\lambda} + u'_{\lambda}).$$

Отсюда

$$v_{\lambda} - v'_{\lambda} = -u_{\lambda} + u'_{\lambda}. \quad (2.3)$$

Подставляя значение u'_{λ} из (2.3) в (2.1) и заменяя $M/m = \mu$, получим выражение для скорости отражения атома газа

$$v'_{\lambda} = (1 - \mu)v_{\lambda}/(1 + \mu) + 2u_{\lambda}/(1 + \mu). \quad (2.4)$$

Скорость атома тела после столкновения вычисляется аналогично:

$$u'_{\lambda} = 2v_{\lambda}/(1 + \mu) + (1 - \mu)u_{\lambda}/(1 + \mu). \quad (2.5)$$

Подставляя последнее выражение в (2.2), получаем для энергии, переданной молекулой газа атому поверхности, следующее соотношение:

$$M(v_{\lambda}^2 - v_{\lambda}^{\prime 2})/2 = 2\mu(v_{\lambda} - u_{\lambda})(Mv_{\lambda} + mu_{\lambda})/(1 + \mu)^2. \quad (2.6)$$

Если атом поверхности вначале покоился, т.е. $u_{\lambda} = 0$, то имеем

$$M(v_{\lambda}^2 - v_{\lambda}^{\prime 2})/2 = 2\mu Mv_{\lambda}^2/(1 + \mu)^2. \quad (2.7)$$

Согласно определению, коэффициент аккомодации энергии равен

$$\alpha_e = (E - E')/(E - E_s), \quad (2.8)$$

где для принятой нами модели молекул при лобовых столкновениях

$$E = Mv_{\lambda}^2/2. \quad (2.9)$$

После подстановки (2.9) и (2.7) в (2.8) получаем

$$\alpha_e = 4\mu/(1 + \mu)^2, \quad (2.10)$$

т.е. для модели твердых сфер при лобовых однократных столкновениях и нулевой начальной скорости атома с массой M коэффициент аккомодации энергии зависит только от отношения масс μ .

Формула (2.10) при $\mu > 1$ неприменима, так как тогда атом с массой M после столкновения не изменит направления своего движения. Максимум α_e , равный единице, достигается при $\mu = 1$. Чем меньше μ , тем, очевидно, точнее соотношение (2.10), которое при $\mu \ll 1$ может быть даже упрощено, т.е. заменено на

$$\alpha_e = 4\mu.$$

Предположим теперь, что атом газа, однократно отразившись, еще раз сталкивается с атомом поверхности. Для вычисления скорости отражения v'' после второго столкновения, очевидно, можно воспользоваться формулой (2.4), т.е.

$$\begin{aligned} v_{\lambda}'' &= (1 - \mu)v_{\lambda}' / (1 + \mu) + 2u_{\lambda} / (1 + \mu) = \\ &= [(1 - \mu)/(1 + \mu)]^2 v_{\lambda} + [2/(1 + \mu)]^2 u_{\lambda}. \end{aligned}$$

Если атом газа сталкивается с поверхностью s раз, то скорость ее после этого, как нетрудно видеть, будет

$$v_{\lambda}^{(s)} = [(1 - \mu)/(1 + \mu)]^s v_{\lambda} + [2/(1 + \mu)]^s u_{\lambda}. \quad (2.11)$$

Коэффициент аккомодации энергии при лобовых столкновениях и в предположении $u_{\lambda} = 0$ в случае s -кратных отражений вычисляется по (2.8) с использованием (2.11)

$$\alpha_e = 1 - [(1 - \mu)/(1 + \mu)]^{2s}.$$

Принимая во внимание, что атом с массой M находится на поверхности, необходимо ограничиться лишь теми столкновениями, для которых $\vec{v} \cdot \vec{n} < 0$, где \vec{n} - нормаль к поверхности. Это значит, что из рассмотрения геометрии столкновения упругих шаров необходимо исключить нижнюю полуплоскость. Только в этом случае все приведенные выше рассуждения применимы к поверхности как таковой. Учет вышесказанного сводится к умножению правой части соотношения (2.10) на множитель $1/2$, т.е.

$$\alpha_e = 2\mu / (1 + \mu)^2.$$

По этой же самой причине правильная формула для коэффициента аккомодации энергии при многократном отражении от поверхности будет

$$\alpha_e = 1 - [(1 + \mu^2) / (1 + \mu)^2]^s.$$

§ 2. Изолированное отражение от решетки твердых сфер

Сравнение теории Бауле с экспериментом при малых скоростях оказалось не в пользу этой теории, хотя пропорциональность коэффициента аккомодации энергии α_e отношению масс μ имеет место. Причин такого несоответствия может быть множество. С одной стороны, это ошибки в эксперименте, в частности отсутствие чистой поверхности, с другой - упрощения в теории, начиная с выбора классической модели, гипотезы свободного атома при тепловых скоростях и малости времени взаимодействия (игнорируется возможное проинкиновение атома газа внутрь решетки).

Но, как показал анализ условий столкновений (см. § 1 второй главы), существует такой диапазон энергий E , для которого указанные гипотезы справедливы, в том числе и предположение чистой поверхности, хотя обычно поверхность покрыта адсорбционным слоем. Заполнение адсорбционного слоя зависит от соотношения вероятностей адсорбции p_a и десорбции p_d . Очевидно, для осуществления адсорбции необходимо, чтобы $E + E_a - \Delta E < E_a$, или $E < \Delta E$, где E_a - энергия адсорбции, $E + E_a$ - эффективная энергия удара, а ΔE - часть энергии, расходуемая при неупругом столкновении. Поскольку должно быть всегда $\Delta E \leq E + E_a$, то адсорбция возможна лишь при таких столкновениях, когда $E < \Delta E \leq E + E_a$. Если увеличивается E , то относительная величина этого интервала уменьшается, сле-

довательно, уменьшается p_a . С увеличением E вероятность p_d увеличивается за счет возможного выбивания адсорбированных частиц. Таким образом, можно предполагать, что с увеличением E поверхность становится достаточно чистой и столкновение атомов газа происходит с атомами материала поверхности.

Гипотеза свободного атома в модели Бауле означает, что поверхность, вообще говоря, отсутствует, накладываясь лишь ограничение на вектор скорости падающей частицы по отношению к воображаемой поверхности ($\vec{v} \cdot \vec{n} < 0$). Однако атомы поверхности, если предположить их идеально гладкими упругими сферами, имеют конечные размеры, тем самым происходит затенение и ограничение $\vec{v} \cdot \vec{n} < 0$ недостаточно при рассмотрении столкновения. В простейшем случае отражающий участок поверхности dS можно представить в виде ровного слоя уложенных в одной плоскости сфер одинакового радиуса a . Не уменьшая общности, можно допустить, что сферы на поверхности уложены плотно.

Отражение от чистой поверхности по схеме парных столкновений называется изолированным [42].

Обозначим через A эффективный радиус атома газа. Тогда можно ввести безразмерный параметр

$$\alpha_g = A/a.$$

Пусть n и N - численная плотность атомов поверхности и набегающих атомов газа соответственно. Если атомы поверхности уложены плотно, так что каждый атом соприкасается с шестью соседними, то поверхность состоит из сферических "шапок", линии пересечения которых проектируются на некоторую плоскость в виде правильных шестиугольников с площадью $2\sqrt{3} \cdot a^2$, а $n = (2a^2\sqrt{3})^{-1}$, т.е.

$$2a^2n\sqrt{3} = 1. \quad (212)$$

Число набегающих атомов газа в элементарном объеме dV , примыкающем к элементарной площадке поверхности dS , со скоростями в данный момент времени из интервала $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$ равно $Nf dV d\vec{v}$, где f - функция распределения. Аналогично, число атомов на площадке dS со скоростью из интервала $(\vec{u}, \vec{u} + d\vec{u})$ будет равно $nfdS d\vec{u}$, где f - функция распределения для атомов поверхности, колеблющихся со скоростями \vec{u} . Следовательно, число столкновений на площадке dS за время dt молекул газа со скоростями из интервала $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$ с атомами поверх-

ности, имеющими скорости в интервале $(\vec{u}, \vec{u} + d\vec{u})$ и с линией центров в телесном угле $d\Omega$, будет

$$nNfFd^2w \cos\chi d\Omega d\vec{u} d\vec{v} dSdt, \quad (2.13)$$

где $\vec{w} = \vec{u} - \vec{v}$ - относительная скорость, χ - угол между линией центров и направлением $-\vec{w}$, $d = a + A$ (см. рис. 20). Заметим, что $u_\lambda - v_\lambda = w \cos\chi$.

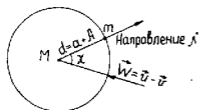


Рис. 20

Подставляя в (2.3) значение u'_λ из (2.5) и умножая обе части получаемого равенства на орт линии центров $\vec{\lambda}$ и массу молекулы газа M , получаем выражение для приращения количества движения молекулы газа

$$M(v'_\lambda - v_\lambda) \vec{\lambda} = 2m(u_\lambda - v_\lambda) \vec{\lambda} / (1 + \mu). \quad (2.14)$$

Приращение энергии для молекулы газа получаем из соотношения (2.6)

$$M(v'^2_\lambda - v^2_\lambda) / 2 = 2\mu (u_\lambda - v_\lambda) (Mv_\lambda + mu_\lambda) / (1 + \mu)^2. \quad (2.15)$$

Суммарные количество движения и энергию, передаваемые телу посредством столкновений на единичной площадке в единицу времени, можно получить, если (2.14) и (2.15) умножить на (2.13), проинтегрировать по Ω , \vec{u} , \vec{v} и разделить на $dSdt$:

$$\left. \begin{aligned} \vec{p} &= [2\rho nd^2 / (1 + \mu)] \int_{\Omega} \int_{\vec{u}} \int_{\vec{v}} \vec{\lambda} (u_\lambda - v_\lambda)^2 f F d\Omega d\vec{u} d\vec{v}; \\ E &= [-2\rho nd^2 / (1 + \mu)^2] \int_{\Omega} \int_{\vec{u}} \int_{\vec{v}} (u_\lambda - v_\lambda)^2 (u_\lambda + \mu v_\lambda) f F d\Omega d\vec{u} d\vec{v}, \end{aligned} \right\} \quad (2.16)$$

где $\rho = MN$.

Введем на поверхности декартову систему координат $\vec{b}, \vec{t}, \vec{n}$ так, чтобы ось \vec{n} была направлена по внешней нормали к стенке. Начало системы координат поместим в центре атома поверхности. Свяжем эту систему со сферической системой координат $\lambda, \vartheta, \varphi$ соотношениями $\vec{b} = \lambda \sin\vartheta \cos\varphi, \vec{t} = \lambda \sin\vartheta \sin\varphi, \vec{n} = \lambda \cos\vartheta$.

Предположим, что скорость колебания атомов стенки $u \ll v$, а также амплитуда колебаний атомов стенки меньше радиуса атома. Тогда интегрирование по \vec{u} можно выполнить независимо от \vec{v} и Ω . Имеем

$$\int_{u_\lambda} \int_{u_\varphi} \int_{u_\vartheta} f d\vec{u} = \int_{u_\lambda} f_\lambda(u_\lambda) du_\lambda = 1, \quad (2.17)$$

так как в обмене участвует лишь составляющая u_λ . Если считать все направление колебательного движения равновероятным, т.е. пренебречь поверхностными силами, то $f_\lambda(u_\lambda)$ должна быть четной функцией и формулы (2.16) содержат интегралы вида

$$\int_{-u_m}^{u_m} f_\lambda du_\lambda, \quad \int_{-u_m}^{u_m} u_\lambda^2 f_\lambda du_\lambda,$$

где u_m - наибольшее значение u_λ . Как следует из (2.17), первый из этих интегралов равен единице вследствие нормировки, а второй, если его умножить на $3m$, можно трактовать как среднюю энергию колебательного движения атома поверхности E_k . Соотношения (2.16) примут вид

$$\left. \begin{aligned} \vec{p} &= [2\rho nd^2/(1+\mu)] \int_{\Omega} \int_{\vec{v}} \vec{\lambda} (E_k/3m + v_\lambda^2) F d\Omega d\vec{v}; \\ E &= [2\rho nd^2/(1+\mu)^2] \int_{\Omega} \int_{\vec{v}} v_\lambda [E_k(2-\mu)/3m - \mu v_\lambda^2] F d\Omega d\vec{v}. \end{aligned} \right\} \quad (2.18)$$

Поверхность соприкосновения с атомом газа для каждого атома стенки, т.е. поверхность, на которой находится в момент удара центр атома газа, можно получить, если вокруг центра каждого атома поверхности провести сферу радиуса d . Если каждый атом имеет шесть соседей, то поверхность соприкосновения при $\alpha_g \geq 2/\sqrt{3} - 1$ не содержит дырок. Интегрирование по Ω в формулах (2.16) означает интегрирование по поверхности сферических шапок, причем область интегрирования соответствует лишь той части "шапки", которая освещается со стороны набегающей молекулы. Очевидно, что угол φ изменяется в пределах $0, 2\pi$; нижний предел по ϑ равен нулю, а верхний предел соответствует тому случаю, когда центр молекулы газа проектируется на контур шестиугольника. В связи с этим верхний предел ϑ изменяется от $\arcsin 1/(1 + \alpha_g)$ до $\arcsin 2/\sqrt{3} (1 + \alpha_g)$, как нетрудно установить из геометрии столкновения. Минимальное значение ϑ получаем, когда центр молекулы газа проектируется на середину стороны шестиугольника (расстояние от центра атома стенки равно a), максимальное - когда проекция приходится на вершину (расстояние от центра равно $a/\cos(\pi/6)$). Интегрирование по ϑ с переменным верхним пределом можно свести к интегрированию при некотором среднем значении ϑ_* верхнего предела, определяемом из условия равенства площадей, ограниченных контуром шестиугольника и неко-

торой окружностью радиуса r_* . Имеем $\pi r_*^2 = 2\sqrt{3}a^2$, откуда $r_* = (2\sqrt{3}/\pi)^{1/2}a$, а

$$\delta_* = \arcsin(2\sqrt{3}/\pi)^{1/2}/(1+\alpha_g). \quad (2.19)$$

Если теперь обозначить через θ и φ углы, которые образует вектор \vec{v} с осями \vec{b} и \vec{a} , то при $\theta \leq \pi/2 - \delta_*$ сферическая "шапка" освещена целиком и интегрирование по Ω и \vec{v} можно выполнять независимо. В противном случае пределы интегрирования по Ω зависят от \vec{v} .

Выполним интегрирование по Ω при отсутствии затенения, т.е. $0 \leq \delta \leq \delta_*$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$. Для этого выделим из формул (2.18) интегралы по χ :

$$\left. \begin{aligned} \vec{p}_* &= \int_0^{\delta_*} \int_0^{2\pi} \vec{\lambda} (E_k/3m + \nu_\lambda^2) \sin\theta d\theta d\varphi; \\ E_* &= \int_0^{\delta_*} \int_0^{2\pi} \nu_\lambda [(2-\mu)E_k/3m - \mu\nu_\lambda^2] \sin\theta d\theta d\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (2.20)$$

В этих выражениях

$$\vec{\lambda} = \{\sin\theta \cos\varphi, \sin\theta \sin\varphi, \cos\theta\};$$

$$\nu_\lambda = \nu \cos(\nu, \lambda) = -\nu[\sin\theta \sin\delta \cos(\varphi - \varphi) + \cos\theta \cos\delta].$$

Вычисление интегралов в (2.20) и подстановка их в (2.18) приводит к следующим соотношениям:

$$\left. \begin{aligned} p_{\vec{b}} &= [\rho \sin^2 \delta_* / 2(1+\mu)] \int \nu^2 \sin 2\theta \cos \Phi F d\vec{v}; \\ p_{\vec{a}} &= [\rho \sin^2 \delta_* / 2(1+\mu)] \int \nu^2 \sin 2\theta \sin \Phi F d\vec{v}; \\ p_{\vec{n}} &= \{\rho/2(1+\mu)\} \int \{4E_k/3m + \nu^2 [\cos^2 \theta (4 - 3\sin^2 \delta_*) + \sin^2 \theta]\} F d\vec{v}; \\ E &= [\rho/2(1+\mu)^2] \int \nu \cos \theta \{\mu \nu^2 [3\sin^2 \delta_* + \cos^2 \theta (4 - 5\sin^2 \delta_*)] + 4E_k/3m (\mu - 2)\} F d\vec{v}. \end{aligned} \right\} \quad (2.21)$$

При написании этих формул использовано соотношение $\pi n d^2 = 1/\sin^2 \delta_*$, получающееся из (2.12) и (2.19).

Чтобы вычислить последний интеграл по \vec{v} в формулах обмена (2.21), необходимо задать функцию распределения

F молекул газа. Наиболее простой является δ -функция

$$F = \delta(\vec{v} - \vec{U}), \quad (2.22)$$

где \vec{U} - макроскопическая скорость полета. Если скорость U достаточно велика, т.е. $U \gg v_i$ - наименьшей скорости теплового движения, то скоростью v_i можно пренебречь и считать, что все молекулы газа имеют одну и ту же скорость, равную макроскопической скорости потока \vec{U} относительно тела. Это и означает формула (2.22).

Повернем систему координат $\bar{b}, \bar{t}, \bar{n}$ так, чтобы вектор \vec{v} был компланарен с плоскостью (\bar{n}, \bar{t}) . Тогда $\Phi = \pi/2$, $\theta = \text{const} = \alpha$ и интегрирование выполняется элементарно.

Введенные в первой главе безразмерные коэффициенты обмена определяются следующими соотношениями:

$$\tau = 2\rho_{\bar{t}}/\rho U^2; \quad p = 2\rho_{\bar{n}}/\rho U^2; \quad q = 2E/\rho U^3, \quad (2.23)$$

а скоростное отношение $\lambda_g = (3mU^2/2E_k)^{1/2}$ как отношение скорости полета к характерной скорости колебательного движения атомов поверхности. Будем иметь

$$\left. \begin{aligned} \tau &= (\sin^2 \vartheta_* \sin 2\alpha)/(1+\mu); \\ p &= [2/\lambda_g^2 + \sin^2 \vartheta_* + \cos^2 \alpha (4 - 3\sin^2 \vartheta_*)]/(1+\mu); \\ q &= \cos \alpha \{ \mu [3\sin^2 \vartheta_* + \cos^2 \alpha (4 - 5\sin^2 \vartheta_*)] + 2(\mu - 2)/\lambda_g^2 \} / (1+\mu)^2. \end{aligned} \right\} (2.24)$$

Эти формулы справедливы при больших скоростях полета и углах падения $\alpha \leq \pi/2 - \vartheta_*$.

Если учитывать скорости теплового движения набегающих молекул газа, считая распределение по ним максвелловским, то функцию распределения F можно представить в виде

$$F = (1/v_i^2 \pi)^{3/2} \exp\{-[v^2 + U^2 - 2vU(\cos\theta \cos\alpha + \sin\theta \sin\alpha \sin\Phi)]/v_i^2\}, \quad (2.25)$$

где α - угол между \vec{U} и осью \bar{n} . После подстановки (2.25) в (2.21) необходимо выполнить интегрирование по переменным v, θ, Φ , соответственно, в следующих пределах: $(0, \infty)$, $(0, \pi/2 - \vartheta_*)$, $(0, 2\pi)$. Выпишем результат интегрирования для случая $0 < \theta < \pi/2$:

$$\tau = [\sin^2 \vartheta_* \sin \alpha \chi(z)] / (1+\mu) \pi^{1/2} \chi(z); \quad (2.26)$$

$$\left. \begin{aligned}
 p &= \left\{ (1 - \operatorname{erf} z) / \lambda_g^2 + [\sin^2 \vartheta_* (1 + \operatorname{erf} z)(1 + h^2 \sin^2 \alpha)] / 2h^2 + \right. \\
 &\quad \left. + (2 - \sin^2 \vartheta_*) \cos \alpha [\chi(z) + \pi^{1/2} (1 + \operatorname{erf} z) / 2z] / h \pi^{1/2} \right\} / (1 + \mu); \\
 q &= \left\{ (\mu - 2) \chi(z) / (\lambda_g^2 h \pi^{1/2}) + 3\mu \sin^2 \vartheta_* (1 + h^2 \sin^2 \alpha) \chi(z) / (2h^3 \pi^{1/2}) + \right. \\
 &\quad \left. + \mu (2 - \sin^2 \vartheta_*) [(1 + z^2) \chi(z) + z \pi^{1/2} (1 + \operatorname{erf} z) / 2] / h^3 \pi^{1/2} \right\} / (1 + \mu)^2.
 \end{aligned} \right\} (2.26)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$h = U/v_i; \quad z = h \cos \alpha;$$

$$\chi(z) = \exp(-z^2) + z \pi^{1/2} (1 + \operatorname{erf} z);$$

$$\operatorname{erf} z = 2 \int_0^z \exp(-x^2) dx / \pi^{1/2}.$$

Заметим, что при $\mu \rightarrow 0$, $\vartheta_* \rightarrow 0$, $\lambda_g \rightarrow \infty$ из (2.26) получаются формулы обмена для чисто зеркального отражения, а при $h \rightarrow \infty$ — формулы (2.24). На рис. 21, 22, 23 приведены

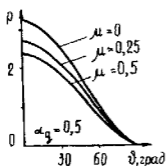


Рис. 21

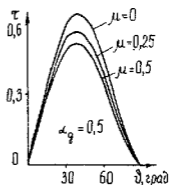


Рис. 22

примеры численных расчетов по формулам (2.24), где считалось, что $\lambda_g = \infty^*$.

Если упаковка атомов поверхности неплотная, так что атом газа может проникнуть сквозь поверхностный слой и столкнуться с атомом второго или нижележащих слоев, то задачу столкновения с внутренними атомами решетки можно свести к предыдущей. Для этого вводим вероятности p'_{\parallel} и p_{\parallel} . С вероятностью $p'_{\parallel} = n \pi d^2 \cos \alpha$ налетающие атомы испытывают столкновения с атомами только поверхностного слоя, а с вероятностью $p_{\parallel} = 1 - p'_{\parallel}$ частица пролетит

*) В работе Р.Г. Барайцева [42] можно найти полное изложение вывода формул обмена и результаты численных расчетов (см. также [53]).

внутри решетки. В такой постановке задача взаимодействия исследовалась А.И.Ерофеевым [54].

Приведем здесь (рис. 24) в качестве иллюстрации результаты расчетов коэффициента аккомодации энергии α_e в зависимости от угла падения α при $\mu = 0,2$. Параметр α_1 имел значения 0,33; 0,40; 0,50. При больших значениях α коэффициент аккомодации энергии вычислен для двух случаев: 1) пунктирная кривая - в предположении, что средняя энергия отлетающих частиц определяется однократным столкновением с поверхностным атомом тела; 2) сплошная кривая - в предположении, что частицы, испытавшие многократные столкновения (с вероятностью $1 - p'_{\Pi}$) с поверхностными атомами, покидают поверхность с максвелловским распределением; плотность таких частиц равна $N(1 - p'_{\Pi})$.

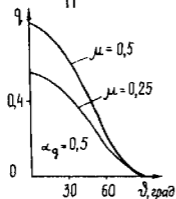


Рис. 23

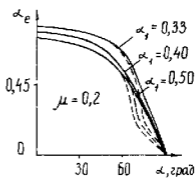


Рис. 24

Представление атомов в виде твердых сфер бывает достаточным во многих задачах молекулярной физики. Как было указано в начале этого параграфа, условия применимости этой модели существуют и в задаче взаимодействия газов с поверхностями. Однако их определение является трудной и сложной задачей, и развитие этой модели происходит с известной осторожностью. Тем не менее модель твердых сфер, сочетая простоту с охватом основных параметров, существенных в динамике разреженных газов, дала возможность получить аналитические зависимости коэффициентов аккомодации (или обмена) от μ , α и радиуса внешнего потенциала [55], правильно отражающие реальные свойства сталкивающихся частиц.

В последнее время в ряде работ приводятся численные расчеты (например, [30], [49], [56]), из которых можно извлечь как точные границы применимости модели твердых сфер, так и степень влияния кратных столкновений и коллективного взаимодействия. В частности, сравнение численных экспериментов Гудмена [57] с теорией твердых

сфер, где приближенно учтены кратные столкновения [42], при малых μ ($\sim 0,1$) дает очень хорошее совпадение результатов.

§3. Силы притяжения

Модель твердых сфер достаточно хорошо описывает процесс взаимодействия на этапе отталкивания. На некотором удалении от поверхности основную роль играет притягивающая часть парного потенциала. Эффект притяжения усиливается коллективностью взаимодействия. Оставаясь в рамках изолированного взаимодействия, получим формулы обмена в случае потенциалов взаимодействия, имеющих также притягивающую часть. Затем рассмотрим отражение от решетки твердых сфер с учетом коллективного притяжения.

Сохраним вначале постановку задачи, в которой начальные скорости \vec{u} атомов поверхности полагаются нулевыми, а атомы газа налетают на стенку с постоянной скоростью \vec{U} , т.е. функция распределения газовых частиц имеет вид δ -функции (2.22). Введем в рассмотренную систему координат с осями ξ, η, ζ так, чтобы ось ξ имела направление, противоположное направлению вектора \vec{U} , а относительное движение происходило в плоскости (ξ, η) [41]. Для всех набегающих частиц $\zeta = 0$ и в обмене импульсом и энергией участвуют только ξ - и η -компоненты вектора скорости \vec{v} . Из условия сохранения величины относительной скорости при соударении немедленно получаем

$$v'_\xi - u'_\xi = -v \cos \chi; \quad v'_\eta - u'_\eta = v \sin \chi,$$

где угол отклонения χ вычисляется по формуле (1.30), если известен потенциал взаимодействия. Для приращения количества движения и энергии газового атома будем иметь

$$M(v'_\xi - v_\xi) = MU(1 - \cos \chi)/(1 + \mu);$$

$$Mv'_\eta = MU \sin \chi / (1 + \mu);$$

$$M(v'^2 - v^2)/2 = \mu MU^2(1 - \cos \chi)/(1 + \mu)^2.$$

Как и в предыдущих параграфах, систему координат, связанную с поверхностью, расположим так, чтобы $\Phi = \pi/2$, а плоскость угла $\theta = \alpha = \text{const}$ совпадала с плоскостью (\vec{u}, \vec{U}) . Начала обеих систем совпадают, система координат

$(\bar{b}, \bar{t}, \bar{n})$ жестко скреплена с поверхностью, а в системе (ξ, η, ζ) постоянное фиксированное направление имеет лишь ось ξ .

Изменение вектора количества движения \vec{p} в проекциях на оси $(\bar{b}, \bar{t}, \bar{n})$ и изменение кинетической энергии для частиц газа за одно столкновение выразятся следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \Delta p_{\bar{b}} &= MU \cos \psi \sin \chi / (1 + \mu) (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \psi)^{1/2}; \\ \Delta p_{\bar{t}} &= MU [\sin \alpha (1 - \cos \chi) + \\ &+ \cos^2 \alpha \sin \psi \sin \chi / (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \psi)^{1/2}] / (1 + \mu); \\ \Delta p_{\bar{n}} &= MU [\cos \alpha (1 - \cos \chi) - \\ &- \sin \alpha \cos \alpha \sin \psi \sin \chi / (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \psi)^{1/2}] / (1 + \mu). \end{aligned} \right\} \quad (2.27)$$

Здесь значок Δ означает, что данная величина приходится на одно столкновение, а ψ - угол, отсчитываемый от оси \bar{b} , величина которого определяется пересечением плоскости (\bar{b}, \bar{t}) с плоскостью (ξ, η) .

Общее число столкновений (2.13) перепишем в виде

$$n N f F \omega b d \vec{u} d \vec{v} d b d \varepsilon d S d t, \quad (2.28)$$

где b - прицельное расстояние, а ε - угол в плоскости, нормальной вектору относительной скорости \vec{u} , т.е. в плоскости (η, ζ) .

Умножив (2.27) на (2.28) и разделив на $d S d t$, проинтегрируем по всем переменным. Интеграл по \vec{u} отсутствует, а по \vec{v} вычисляется элементарно. Интегрирование по ε заменим на интегрирование по ψ , в соответствии с чем переменная b будет изменяться в плоскости угла ψ и отличаться от истинного прицельного расстояния множителем $(1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \psi)^{-1}$. В результате получим

$$\left. \begin{aligned} p_{\bar{b}} &= \rho n U^2 \cos \alpha (1 + \mu)^{-1} \int_b \int_{\psi} \cos \psi \sin \chi \times \\ &\times (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \psi)^{-1/2} b d b d \psi; \\ p_{\bar{t}} &= \rho n U^2 \cos \alpha (1 + \mu)^{-1} \int_b \int_{\psi} [\sin \alpha (1 - \cos \chi) + \\ &+ \cos^2 \alpha \sin \psi \sin \chi (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \psi)^{-1/2}] b d b d \psi; \\ p_{\bar{n}} &= \rho n U^2 \cos \alpha (1 + \mu)^{-1} \int_b \int_{\psi} [\cos \alpha (1 - \cos \chi) - \\ &- \sin \alpha \cos \alpha \sin \psi \sin \chi (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \psi)^{-1/2}] b d b d \psi, \end{aligned} \right\} \quad (2.29)$$

$$E = \mu \rho n U^3 \cos \alpha (1 + \mu)^{-2} \int_b \int_{\psi} (1 - \cos \chi) b db d\psi. \quad (2.29)$$

В соотношениях (2.29) интегралы по b и ψ нельзя вычислить независимо, хотя известно, что ψ изменяется от 0 до 2π . Пределы интегрирования по переменной b в общем случае зависят от расположения атомов в поверхностном слое, а также от угла падения α . В зависимости от значения b интервал изменения ψ разбивается на промежутки, интегрирование в которых выполняется независимо друг от друга. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в § 5 второй главы.

Приведенные формулы справедливы для любого центрального потенциала взаимодействия между δ -потокком частиц газа и поверхностью. Заметим, что по этим же формулам определяется обмен импульсом и энергией с нижележащими слоями атомов. Вероятность проникновения частицы газа до внутренних слоев стенки вычисляется по аналогии с расчетом для твердых сфер, приведенным в предыдущем параграфе.

В простейшем случае взаимодействия упругих шаров без учета затенения вычисления по формулам (2.29) приводят к выражениям

$$p_{\bar{b}} = 0; \quad p_{\bar{r}} = \rho n U^2 \pi \sigma^2 \sin \alpha / (1 + \mu);$$

$$p_{\bar{\pi}} = \rho n U^2 \pi \sigma^2 \cos \alpha / (1 + \mu); \quad E = \mu \rho n U^3 \pi \sigma^2 / (1 + \mu)^2.$$

Принимая во внимание соотношения (2.23), получаем следующие упрощенные формулы обмена:

$$\left. \begin{aligned} \tau &= 2 n \pi \sigma^2 \sin \alpha / (1 + \mu) = p_0 \sin \alpha; \\ p &= 2 n \pi \sigma^2 \cos \alpha / (1 + \mu) = p_0 \cos \alpha; \\ q &= 2 \mu N \pi \sigma^2 / (1 + \mu)^2 = q_0; \quad p_0 = 2 n \pi \sigma^2 / (1 + \mu), \end{aligned} \right\} \quad (2.30)$$

которые справедливы лишь для относительно небольших углов и неприменимы при значениях α , близких к $\pi/2$. Очевидно, что в принятой схеме взаимодействия атома газа с поверхностью при $\alpha = \pi/2$ все коэффициенты (2.30) должны обратиться в нуль. В полученных выражениях τ меняется по закону синуса, а q вообще не зависит от α . Если учитывать затенение, рассматриваемое в § 5 второй главы, то эта зависимость изменится.

В численных расчетах притягивающую часть потенциала взаимодействия, являющегося функцией расстояния и распространяющего свое влияние до бесконечности, обычно разумно обрезают, выделяя тем самым некоторый радиус

взаимодействия внешнего потенциала. На расстояниях от атома поверхности, больших этого радиуса, движение атомов газа можно считать свободным.

Для частиц газа с заданной кинетической энергией граница зоны свободного движения над поверхностью в некоторой мере условна, так как для ее определения могут быть предложены многие критерии. Будем определять границу свободного движения (или радиус взаимодействия для отдельного атома поверхности) из принципа сравнения потенциальной энергии E_V набегающей молекулы газа в силовом поле стенки с кинетической энергией E этой молекулы в данной точке пространства. Если отношение этих величин равно или меньше некоторого малого числа ϵ_E , которое зависит как от скорости полета, так и от потенциала взаимодействия, то движение молекулы газа будем считать свободным, т.е. влиянием стенки на движение пренебрегаем.

Проведем небольшой оценочный расчет для потенциала Леннарда-Джонса (1.19) и объемноцентрированной модели кристалла. Значения параметров примем следующими: $\epsilon = 10^{-12}$ эрг, $\sigma = 3^{1/2} a_1 / 4$, $a_1 = 2,86 \text{ \AA}$, $\epsilon_E = 0,05$. За массу набегающей молекулы взята масса молекулы азота $M = 4,654 \cdot 10^{-23}$ г. В частности, получаем

v (км/сек)	z_{\max}	z_{\min}
6	1,53 σ	1,42 σ
8	1,41 σ	1,30 σ
9	1,35 σ	1,24 σ
10	1,30 σ	1,16 σ
12	1,19 σ	1,09 σ

где z_{\max} и z_{\min} - наибольшие и наименьшие значения вертикальной координаты z в уравнении для свободной поверхности в системе координат (x, y, z) , совпадающей с ранее введенной системой $(\bar{b}, \bar{t}, \bar{n})$. Максимальное удаление имеют точки над узлами решетки, наименьшее - в промежутках между ними.

Таким образом, граница зоны свободного движения расположена от поверхности на расстоянии лишь несколько большем σ , т.е. эффект притяжения сказывается лишь на очень малом промежутке в окрестности минимума потенциальной кривой. Вклад притягивающей части потенциала в акт взаимодействия зависит в основном от глубины потенциальной ямы и величины скорости v , оставаясь достаточно малым. Силы притяжения имеют коллективный характер, поэтому их можно выделить в виде внешнего поля сил и

рассматривать процесс столкновения на фоне этого поля [58, 59]. Помимо прямых численных методов в такой постановке задача допускает и приближенное аналитическое решение.

На рис. 25 приведена зависимость переданной поверхности энергии как функция скорости U (в км/сек) для взаимодействия N - W. Расчеты проведены для двух значений угла α и двух значений ϵ'_{\parallel} , где ϵ'_{\parallel} - приращение кинетической энергии атома газа, обусловленное притягивающим слоем, (— $\epsilon'_{\parallel} = 1 эв$, --- $\epsilon'_{\parallel} = 2 эв$) [58].

На рис. 26 приведены результаты [59] численного расчета коэффициентов аккомодации энергии α_e как функций параметра $\epsilon_* = MU^2/2\epsilon'_{\parallel}$ при $\alpha = \pi/4$ и толщине притягивающего слоя, равной $1,3 a_1$, для благородных газов.

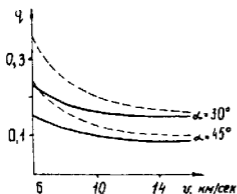


Рис. 25

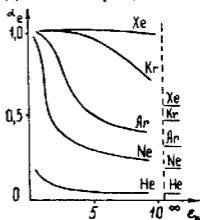


Рис. 26

Справа на рисунке указаны значения α_e в пределе твердых сфер, т.е. без поля притяжения. Кривая для азота должна лежать где-то ниже кривой для неона, так что приближенные аналитические результаты, приведенные выше, вполне удовлетворительно согласуются с точными численными расчетами для аналогичной модели, учитывающей силы притяжения.

§ 4. Коллективное взаимодействие

Моделирование атомов твердыми сферами расщепляет задачу коллективного взаимодействия на последовательность парных столкновений. В рамках этой теории коллективность взаимодействия можно учесть только косвенным образом. Одним из таких способов является введение эффективной массы атома поверхности $m_{эф}$, призванной учитывать связанность атома в решетке [54, 60]. Однако следует иметь в виду, что в процессе столкновения окружающие атомы тела могут влиять непосредственно не

только на ударяемый атом поверхности, но и на ударяющий атом газа. Этот эффект будет существенным при сильном потенциале хемосорбции, поскольку влияние соседних атомов сказывается не столько на этапе отталкивания, сколько на этапе притяжения. Таким образом, коллективный характер имеют прежде всего притягивающие силы.

Введенная в предыдущем параграфе граница свободного движения при рассмотрении сил притяжения является одновременно верхней границей области коллективного взаимодействия. С другой стороны, принимая во внимание большую крутизну отталкивательной ветви потенциала взаимодействия, для каждого атома на поверхности тела можно выделить такую окружающую этот атом область, что внутри нее с определенной, заранее заданной точностью можно считать силу, действующую на частицу газа вследствие наличия потенциала взаимодействия от этого атома, единственной. Иными словами, существует область взаимодействия, в которой с определенной точностью можно пренебречь влиянием соседних атомов. Будем называть эту область зоной сильного взаимодействия [41].

Согласно этому определению, уравнение границы для зоны сильного взаимодействия является функцией только потенциалов взаимодействия и не зависит от энергии сталкивающихся частиц. Можно записать

$$(1 + \epsilon_{\Sigma}) dV(r)/dr = \sum_k dV(r_k)/dr_k, \quad (2.31)$$

где $-dV(r)/dr$ - сила взаимодействия молекулы газа с одним атомом стенки, ϵ_{Σ} - малая постоянная величина. Нетрудно выписать уравнение (2.31) для любого типа кристаллических решеток. Например, уравнение границы зоны сильного взаимодействия для потенциала (6-12) Леннард-Джоиса и объемноцентрированной решетки записывается следующим образом:

1. Атом стенки находится в первом слое

$$(1 + \epsilon_{\Sigma})[r]^2 = \sum_{i=0}^2 \left([r]x^i/r + \sum_{k=1}^9 [r_k]x_k^i/r_k \right)^2, \quad \vec{r} = (x, y, z).$$

2. Атом стенки находится во втором слое

$$(1 + \epsilon_{\Sigma})[r]^2 = \sum_{i=0}^2 \left([r]x^i/r + \sum_{k=1}^{12} [r_k]x_k^i/r_k \right)^2, \quad \vec{r} = x + \frac{a_1}{2}, y + \frac{a_1}{2}, z + \frac{a_1}{2}.$$

Здесь r - расстояние от атома решетки до атома газа, r_k - соответствующее расстояние до соседнего атома с номером k , i - номера координат, $[r] = r^{-7} - 2\sigma^6 r^{-13}$.

зона, в которой силы сравнительно слабы (так как рассматриваемые потенциалы короткодействующие), но поле их, созданное многими потенциалами от ближайших соседей, сложно. В этой зоне проявляется коллективность взаимодействия, поэтому ее можно назвать зоной коллективного или сложного взаимодействия. Силы в этой зоне притягивающие.

Следовательно, движение частиц газа можно рассматривать как: 1) свободное движение с заданной энергией, 2) движение в поле сил сложной структуры, 3) движение в поле изолированного потенциала.

Для практических расчетов уравнение (2.31) можно упростить, заменив его приближенным уравнением вида

$$r = R_0 + r_\varepsilon(\vartheta, \varphi), \quad (2.32)$$

где R_0 - осредненный радиус "шапки", $r_\varepsilon(\vartheta, \varphi) = -f(R_0, \vartheta, \varphi) / (\partial f / \partial r)|_{r=R_0}$, $f(r, \vartheta, \varphi) = 0$ - уравнение (2.31) в сферических координатах. Значение r_ε достаточно мало, и представление (2.32) допустимо с большой точностью, в чем можно убедиться путем несложных вычислений.

В зоне сложного взаимодействия траектория атома газа может быть получена путем прямого численного расчета, однако для решения задачи коллективного взаимодействия может быть успешно применен метод последовательных приближений, начинающийся с парного взаимодействия, с дальнейшим включением последующих слоев. Некоторые траектории, полученные в результате второго приближения при скорости $V = 8$ км/сек и значениях угла α , равных 0 , $\pi/4$, $\pi/3$, показаны на рис. 27 (пунктирные линии). Фактически отклонение от прямой линии незначительное, это лишний раз подтверждает, что поле сил в зоне коллективного взаимодействия слабое.

После решения задачи коллективного взаимодействия в поле сил сложной структуры будем иметь координаты и скорости частиц газа на границе зоны сильного взаимодействия. Дальнейшее движение атома газа осуществляется как изолированное отражение, так что справедливы формулы обмена (2.29). По выбору системы координат (x, y, z) , соответствующей системе $(\bar{b}, \bar{t}, \bar{n})$ в (2.29), один из пределов \bar{b} для α не очень больших будет 0 , а другой определяется из условия касания траектории газовой частицы с границей зоны сильного взаимодействия $f(x, y, z) = 0$. Это условие предполагает совпадение координат траектории и границы в точке касания, кроме того, в этой точке долж-

но быть выполнено условие ортогональности касательной к траектории с нормалью к поверхности $f(x, y, z) = 0$. Следовательно, наибольшие значения прицельного расстояния лежат на кривой

$$\left. \begin{aligned} f'_x(x_0, y_0, z_0)k(\alpha_0) + f'_y(x_0, y_0, z_0)l(\alpha_0) + f'_z(x_0, y_0, z_0)m(\alpha_0) = 0; \\ f(x_0, y_0, z_0) = 0, \end{aligned} \right\} (2.33)$$

где x_0, y_0, z_0 - координаты точки касания; α_0 - наклон траектории в точке касания; $k(\alpha), l(\alpha), m(\alpha)$ - угловые коэффициенты траектории; f'_x, f'_y, f'_z - угловые коэффициенты нормали, которые не все одновременно равны нулю.

Область интегрирования в плоскости угла ψ определяется пересечением плоскости $z = 0$ с поверхностью, имеющей направляющую (2.33), а образующие из касательных траекторий в случае прямых траекторий задаются системой

$$(x - x_0) \cdot k(\alpha) = (y - y_0) \cdot l(\alpha) = (z - z_0) \cdot m(\alpha). \quad (2.34)$$

Уравнение этой области будем записывать кратко

$$f_0(x, y, 0) = 0 \quad (2.35)$$

(все аргументы с нулевыми индексами исключены из системы (2.33)-(2.34)).

Если пренебречь влиянием зоны сложного взаимодействия, т.е. считать $\alpha = \text{const} = \alpha_0$, получим $k(\alpha) = 0, l(\alpha) = \sin \alpha, m(\alpha) = \cos \alpha$, и кривая (2.33) будет задана системой

$$f'_z(x_0, y_0, z_0) + \text{tg} \alpha \cdot f'_y(x_0, y_0, z_0) = 0;$$

$$f(x_0, y_0, z_0) = 0.$$

§ 5. Эффекты затенения

Рассматривая изолированное взаимодействие либо для модели твердых сфер, либо для зоны сильного взаимодействия, замечаем, что при больших углах падения δ (близких к $\pi/2$) поверхность "шапок" не будет целиком освещаться со стороны падающей молекулы, т.е. возникает так называемое затенение. В формулах обмена затенение склывается в уменьшении области интегрирования по поверхности. Контур области интегрирования с учетом затенения можно построить аналитически [42, 41].

Рассмотрим построение области интегрирования в одном частном случае для модели твердых сфер. Пусть $\alpha_g = 1$, $\delta = \pi/2 - \delta_*/2$ (рис. 28). Из сферической "шапки" AD^g освещенным будет только участок BC , AB - своя тень, CD - чужая тень. Имеем $OO_1 = 2r_*$, $OA = OB = OC = O_1F = d$, $\sin(\delta - \delta_0) = (d - 2r_* \cos \delta)/d = 1 - 2 \sin \delta_* \cos \delta$, где $\delta_0 = \angle COH$. Угол $\pi/2 - \delta_*$ определяет границу B собственной тени, а угол δ_0 - границу C чужой тени. Следовательно, интегрировать по δ необходимо для половины значений φ от 0 до δ_0 , а для другой половины - от 0 до $\pi/2 - \delta$.

Приближенно можно для значений $\delta \leq \pi/2 - \delta_*/2$ затенением вообще пренебречь, так как малы дуга CD и угол касания на AB , вследствие чего обмен почти не происходит. При больших δ освещенным участком приближенно

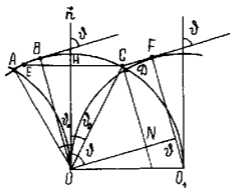


Рис. 28

можно считать сферическую шапку $0 \leq \delta \leq \delta_0$, игнорируя часть своей тени BE на том же основании. В этом же приближении

$$\sin^2 \delta_0 \approx 4 \sin \delta_* \cos \delta,$$

а пределы интегрирования суть $0 < \varphi < 2\pi$, $0 < \delta < \delta_0$. Чтобы обеспечить непрерывность предела в точке перехода $\delta = \pi/2 - \delta_*/2$, можно положить

$$\sin^2 \delta_0 = \begin{cases} \sin^2 \delta_*, & \cos \delta \geq \sin \delta_*/2; \\ 2 \sin \delta_* \cos \delta, & \cos \delta \leq \sin \delta_*/2. \end{cases}$$

Поправки к значениям τ , p , q , вычисленным по (2.24) для $\alpha_g = 1$, $\mu = 0,25$, $U = 7 \text{ км/сек}$, $\lambda_g^{-2} = 0,006$ ($m = 56$ (Гс)), $T_s = 10^3 \text{ }^\circ\text{K}$), приведены в табл. 6 [42].

Таблица 6

α°	$\Delta \tau$	Δp	Δq
80	-0,0425	-0,1240	-0,0130
85	-0,0340	-0,1960	-0,0107
90	0	-0,2200	0

Если атомы в поверхностном слое упакованы неплотно, то затенение второго слоя будет при любом значении угла α . Рассмотрим затенение первого и второго слоя для зон сильного взаимодействия и найдем соответствующие области интегрирования.

Уравнения поверхностей зон для двух стоящих рядом на оси y атомов первого слоя будут следующие:

$$f_1 = f(x, y, z) = 0; \quad f_2 = f(x, y - a_1, z) = 0. \quad (2.36)$$

При некотором $\alpha = \alpha_*$ зоны второго слоя в плоскости $x = 0$ освещаться не будут. Этот угол α_* определяется из условия касания траекторией частицы газа обеих зон (2.36). Если траектория есть прямая линия, то уравнение для α_* запишется

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha_* &= -f'_z(0, y_1, z_1) / f'_y(0, y_1, z_1) = \\ &= -f'_z(0, y_2 - a_1, z_2) / f'_y(0, y_2 - a_1, z_2), \end{aligned} \quad (2.37)$$

где $(0, y_1, z_1)$, $(0, y_2 - a_1, z_2)$ - точки касания, определяющую систему для которых можно выписать; условия единственности решения $z_1 < 0$, $z_2 > 0$, $y_1 > 0$. Заметим, что $\alpha_* = \alpha_*(\alpha_0)$.

После того как возникает затенение, т.е. при $\alpha > \alpha_*$ из области (2.35) вырезается часть, ограниченная кривой

$$f_0(x, y - a_1, 0) = 0. \quad (2.38)$$

Совместное решение (2.38) и (2.35) дает точки их пересечения (x_n, y_n) , соответствующее значение ψ_* угла ψ для точек пересечения определяется соотношениями

$$\psi_* = \arccos(x_n / r_n), \quad r_n^2 = x_n^2 + y_n^2. \quad (2.39)$$

Пределы интегрирования по b : $r = r_0(\psi)$ в промежутке $(\psi_*, \pi - \psi_*)$ и $r = r(\psi)$ в интервале $(\pi - \psi_*, 2\pi + \psi_*)$ определяются соответственно уравнениями

$$f_0(r_0 \cos \psi, r_0 \sin \psi - a_1, 0) = 0; \quad (2.40)$$

$$f_0(r \cos \psi, r \sin \psi, 0) = 0, \quad (2.41)$$

причем из решений (2.40) выбирается меньшее значение r_0 .

Для значений $\alpha > \alpha_{*0}$, где α_{*0} находится из соотношения

$$\operatorname{tg} \psi_* = -f'_{0x}(x_n, y_n - a_1, 0) / f'_{0y}(x_n, y_n - a_1, 0), \quad (2.42)$$

означающего условие касания луча $\psi = \psi_*$ с кривой (2.40) в точке r_n , введем еще один угол ψ_{*0} . При $\alpha = \alpha_{*0}$ име-

ем $\psi_{*0} = \psi_*$, а для $\alpha > \alpha_{*0}$ будет $\psi_{*0} < \psi_*$. Луч $\psi = \text{const}$ ($\psi_{*0} < \psi < \psi_*$) пересекает кривую (2.40) в точках r_0 и r_{01} . Будем считать, что $r_0 < r_{01}$; очевидно, в промежутке (r_0, r_{01}) интегрировать не нужно. Величина ψ_{*0} определяется из уравнения (2.40) по условию равенства $r_0 = r_{01}$.

Обозначим через α_{**} то значение α , при котором кривая (2.40) проходит через начало координат. Для значений $\alpha > \alpha_{**}$ интегрирование по b осуществляется только в промежутке $(\pi - \psi_*, 2\pi + \psi_*)$ с пределами (r_{01}, r) . Очевидно, что если не пренебрегать зоной сложного взаимодействия, где доминируют силы притяжения, при взаимодействии не будет достигаться значение $\alpha_0 = \pi/2$, а потому обмен будет и при $\alpha = \pi/2$.

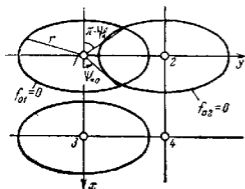


Рис. 29

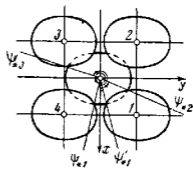


Рис. 30

Итак, для атома первого слоя интегрирование по переменной b следует в зависимости от α вести в следующих интервалах:

$$\alpha < \alpha_*: \quad \psi(0, 2\pi), \quad b(0, r); \quad (2.43)$$

$$\alpha_* < \alpha < \alpha_{*0}: \quad \begin{aligned} &\psi(\pi - \psi_*, 2\pi + \psi_*), \quad b(0, r); \\ &\psi(\psi_*, \pi - \psi_*), \quad b(0, r_0); \end{aligned} \quad (2.44)$$

$$\alpha_{*0} < \alpha < \alpha_{**}: \quad \begin{aligned} &\psi(\pi - \psi_{*0}, 2\pi + \psi_{*0}), \quad b(0, r); \\ &\psi[(\psi_{*0}, \psi_*) + (\pi - \psi_*, \pi - \psi_{*0})], \quad b[(0, r_0) + (r_{01}, r)]; \\ &\psi(\psi_*, \pi - \psi_*), \quad b(0, r_0); \end{aligned} \quad (2.45)$$

$$\alpha_{**} < \alpha < \pi/2: \quad \psi(\pi - \psi_*, 2\pi + \psi_*), \quad b(r_{01}, r). \quad (2.46)$$

Величины α_* , α_{*0} , α_{**} , ψ_{*0} , ψ_* , r , r_0 , r_{01} определяются соответственно из уравнений (2.37), (2.42), (2.40) при $r = 0$, (2.40) при $r_0 = r_{01}$; (2.39), (2.41), (2.40) - меньший корень, (2.40) - больший корень.

Картина затенения показана на рис. 28.

Для частиц газа, взаимодействующих со вторым слоем, интегрирование проводится в еще более ограниченной и сложной по конфигурации области. Если выбрать систему координат в центре взаимодействующего атома и мысленно убрать верхний слой, то методика интегрирования останется прежней. Определим области интегрирования, учитывая лишь затенение нижнего слоя верхним. Дополнительно введем углы $\psi_{*1}, \psi'_{*1}, \psi_{*2}, \psi_{*3}$, показанные на рис.30 и определяемые пересечением теней окружающих атомов первого слоя и атома второго слоя. Интегрирование для значений $0 < \alpha < \alpha_{*2}$, где α_{*2} - значение угла α , при котором одна из точек пересечения грани тени атомов 1 и 4 или 2 и 3 лежит на кривой $f_{02} = 0$, а $f_{02} = 0$ - уравнение границы области для атома второго слоя, аналогичной (2.32), следует выполнять в пределах

$$\left. \begin{aligned} & \psi[(\psi_{*2}, \pi - \psi_{*2}) + (\pi - \psi'_{*1}, 3\pi - \psi_{*1}) + (\psi_{*3}, 3\pi - \psi_{*3}) + \\ & \quad + (\psi_{*1}, 2\pi + \psi'_{*1})], \quad b(0, r); \\ & \psi(\psi'_{*1}, \psi_{*2}), \quad b(0, r_1); \\ & \psi(\pi - \psi_{*2}, \pi - \psi'_{*1}), \quad b(0, r_2); \\ & \psi(3\pi - \psi_{*1}, \psi_{*3}), \quad b(0, r_3); \\ & \psi(3\pi - \psi_{*3}, \psi_{*1}), \quad b(0, r_4). \end{aligned} \right\} \quad (2.47)$$

Здесь r находится из уравнения $f_{02} = 0$; r_1, r_2, r_3, r_4 определены в плоскости $z = 0$ как расстояния от начала координат до границы тени (от атомов 1, 2, 3, 4 соответственно).

При $\alpha_{*2} < \alpha < \pi/2$ лучи ψ_{*1} и ψ'_{*1} совпадут и единственный угол ψ_{*1} определяется пересечением кривых для атомов 1 и 4. Пределы интегрирования при этом будут следующими:

$$\left. \begin{aligned} & \psi[(\psi_{*2}, \pi - \psi_{*2}) + (\psi_{*3}, 3\pi - \psi_{*3})], \quad b(0, r); \\ & \psi(\psi_{*1}, 2\pi + \psi_{*2}), \quad b(0, r_1); \\ & \psi(\pi - \psi_{*2}, 3\pi - \psi_{*1}), \quad b(0, r_2); \\ & \psi(3\pi - \psi_{*1}, \psi_{*3}), \quad b(0, r_3); \\ & \psi(3\pi - \psi_{*3}, \psi_{*1}), \quad b(0, r_4). \end{aligned} \right\} \quad (2.48)$$

Всегда $\alpha_{*2} > \alpha_*$, поэтому только при значениях $\alpha_1 < \alpha_*$ область интегрирования для атомов второго слоя задана (2.47). При $\alpha_* < \alpha_1 < \alpha_{*2}$ и $\alpha_{*2} < \alpha_1 < \pi/2$ основную роль при определении пределов интегрирования играет располо-

жение луча ψ_* среди $\psi_{*1}, \psi_{*1}', \psi_{*2}, \psi_{*3}$ и области интегрирования определяются из соотношений (2.44), (2.45), (2.46), (2.47) и (2.44), (2.45), (2.46), (2.48) соответственно. Если промежуток для b определяется неоднозначно, необходимо всегда выбирать наименьший интервал.

Полученные соотношения позволяют точно вычислить границы тенн в модели твердых сфер. Зона сложного взаимодействия отсутствует, а зоной сильного взаимодействия является шар радиуса d . Системы уравнений (2.33) и (2.34) примет вид

$$x_0^2 + y_0^2 + z_0^2 - d^2 = 0; \quad z_0 + y_0 \operatorname{tg} \alpha = 0;$$

$$(x - x_0)/0 = (y - y_0)/\sin \alpha = (z - z_0)/\cos \alpha,$$

что дает после исключения величин с нулевыми индексами уравнение цилиндра

$$x^2 + y^2 \cos^2 \alpha + z^2 \sin^2 \alpha - 2yz \sin \alpha \cos \alpha - d^2 = 0.$$

Уравнения (2.35) и (2.38) представляют собой уравнения эллипсов

$$x^2 + y^2 \cos^2 \alpha - d^2 = 0;$$

$$x^2 + (y - a_1)^2 \cos^2 \alpha - d^2 = 0,$$

совместное решение которых дает для y_n значение $a_1/2$. После этого определяем

$$\psi_* = \arcsin a_1 / (4d^2 + a_1^2 \sin^2 \alpha)^{1/2},$$

а из решения уравнений (2.40) и (2.41) получаем следующие значения для r_0, r_{01}, r :

$$r_0 = \{a_1 \cos^2 \alpha \sin \psi - [(\cos^2 \alpha (a_1^2 + d^2) - d^2) \sin^2 \psi + (d^2 - a_1^2 \cos^2 \alpha)]^{1/2}\} / (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \psi);$$

$$r_{01} = \{a_1 \cos^2 \alpha \sin \psi + [(\cos^2 \alpha (a_1^2 + d^2) - d^2) \sin^2 \psi + (d^2 - a_1^2 \cos^2 \alpha)]^{1/2}\} / (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \psi);$$

$$r = d / (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \psi)^{1/2}.$$

Далее определяются следующие величины

$$\psi_{*0} = \arcsin [(a_1^2 \cos^2 \alpha - d^2) / (a_1^2 \cos^2 \alpha - d^2 \sin^2 \alpha)]^{1/2};$$

$$\alpha_{**} = \arccos (d/a_1); \quad \alpha_{*0} = \arccos (2^{1/2} d / a_1);$$

$$\alpha_* = \operatorname{arctg} (a_1^2 - 4d^2)^{1/2} / 2d.$$

Для модели твердых сфер имеем

$$b = d \cos(\chi/2) / (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \psi)^{1/2},$$

поэтому одно интегрирование в формулах (2.29) выполняется сразу, поскольку $\int (1 - \cos \chi) b db = -d^2 \sin^4 (\chi/2) / 2(1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \psi)$, $\int \sin \chi b db = -d^2 [\chi - (1/2) \sin 2\chi] / 8(1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \psi)$.

В зависимости от α находим пределы интегрирования как для b , так и для ψ . Поэтому в соответствии со значениями α из интервалов (2.43)-(2.46) при произвольных d и a_1 будет четыре варианта соотношений (2.29), где при двойной подстановке используются следующие значения χ : π , 0 , $2 \arccos [r_0 (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \psi)^{1/2} / d]$; $2 \arccos \times \times [r_{01} (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \psi)^{1/2} / d]$, что соответствует значениям b , равным 0 , r , r_0 , r_{01} .

Рассмотрим в качестве примера поверхность кристалла с простой кубической решеткой, для которой $a_1 = 2d$, и найдем зависимость коэффициентов обмена от угла α . В этом частном случае будем иметь $\alpha_* = 0$, $\alpha_{*0} = \pi/4$, $\alpha_{**} = \pi/3$, $\psi_{*0} = \arcsin [(4 \cos^2 \alpha - 1) / (4 \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha)]^{1/2}$, $\psi_* = \arctg(1/\sin \alpha)$.

Нетрудно убедиться, что $\rho_b \equiv 0$ при всех значениях α , а при $\alpha = 0$ получаем известный результат (2.30): $\tau = 0$, $\rho = \rho_0$, $q = q_0$. Значения коэффициентов обмена τ , ρ , q при α из интервалов (α_*, α_{*0}) , $(\alpha_{*0}, \alpha_{**})$, $(\alpha_{**}, \pi/2)$ соответственно выписываются через ряд интегралов, которые легко вычисляются.

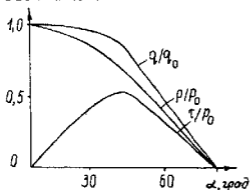


Рис. 31

Расчеты по указанной схеме дают зависимость τ , ρ , q от угла наклона поверхности к потоку газовых атомов. С увеличением угла α обмен импульсом и энергией уменьшается, достигая нулевых значений при $\alpha = \pi/2$. На рис. 31 показана эта зависимость.

§ 6. Общие выражения для формул обмена

Формулы обмена, полученные в § 3 второй главы, могут быть обобщены. Рассмотрим взаимодействие атомов газа с поверхностью без каких-либо ограничивающих предположений относительно функций распределения по скоростям для атомов газа и поверхности, а также законов взаимодейст-

вия. Из законов сохранения для приращения количества движения в проекциях на оси координат ξ, η, ζ , где ось ξ имеет направление, противоположное вектору относительной скорости \vec{w} , и приращения энергии газовой частицы при однократном столкновении с атомом поверхности получаем следующие выражения:

$$\left. \begin{aligned} M(v'_{\xi} - v_{\xi}) &= Mw(1 - \cos\chi)/(1 + \mu); \\ M(v'_{\eta} - v_{\eta}) &= Mw \sin\chi/(1 + \mu); \quad M(v'_{\zeta} - v_{\zeta}) = 0; \\ M(v'^2 - v^2)/2 &= 2Mw \sin(\chi/2)[(\mu v_{\xi} + \\ &\quad + u_{\xi}) \sin(\chi/2)/(1 + \mu) + v_{\eta} \cos(\chi/2)]/(1 + \mu). \end{aligned} \right\} (2.49)$$

Поступим обычным образом, т.е. умножим соотношения (2.49) на общее число столкновений (2.28), проинтегрируем по $\epsilon, b, \vec{u}, \vec{v}$ и разделим на $dSdt$. В результате будем иметь

$$\left. \begin{aligned} \vec{p} &= [2\rho n/(1 + \mu)] \int_{\epsilon} \int_b \int_{\vec{u}} \int_{\vec{v}} \vec{r}_0 f F w^2 b \sin(\chi/2) db d\epsilon d\vec{u} d\vec{v}; \\ E &= [2\rho n/(1 + \mu)^2] \int_{\epsilon} \int_b \int_{\vec{u}} \int_{\vec{v}} [(\mu v_{\xi} + u_{\xi}) \sin(\chi/2) + \\ &\quad + (1 + \mu)v_{\eta} \cos(\chi/2)] f F w^2 \sin(\chi/2) b db d\epsilon d\vec{u} d\vec{v}. \end{aligned} \right\} (2.50)$$

Полученные выражения дают количество движения и энергию, передаваемые телу посредством столкновений молекул газа с атомами поверхности на единичной площадке в единицу времени при любом центральном потенциале взаимодействия. Единичный вектор $\vec{r}_0(\sin \chi/2, \cos \chi/2, 0)$ направлен вдоль линии взаимодействия при наибольшем сближении частиц, т.е. вдоль r_m .

Расположение системы координат $(\vec{b}, \vec{t}, \vec{n})$ в пространстве относительно осей ξ, η, ζ определяется углами $\gamma = (\vec{n}, \hat{\xi})$, $\psi = (\vec{b}, \hat{n}_1)$, $\epsilon = (\vec{n}_1, \eta)$, $O\vec{n}_1$ — линия пересечения плоскостей (\vec{b}, \vec{t}) и (ξ, η) , где O — общее начало координат. Переход от одной системы координат к другой осуществляется согласно табл. 7. Заметим, что в системе $(\vec{b}, \vec{t}, \vec{n})$

$$\begin{aligned} \vec{r}_0 &= (\sin\gamma \sin\psi \sin\chi/2 + \cos\psi \cos\epsilon \cos\chi/2 - \sin\psi \sin\epsilon \cos\gamma \cos\chi/2, \\ &\quad -\sin\gamma \cos\psi \sin\chi/2 + \sin\psi \cos\epsilon \cos\chi/2 - \cos\psi \sin\epsilon \cos\gamma \cos\chi/2, \\ &\quad \cos\gamma \sin\chi/2 + \sin\epsilon \sin\gamma \cos\chi/2). \end{aligned}$$

Пусть (θ, Φ) и (θ_1, Φ_1) - сферические координаты, определяющие направление $-\vec{v}$ и $-\vec{u}$ соответственно относительно поверхностной системы координат, так что

$$\vec{v} = (v_{\bar{b}}, v_{\bar{t}}, v_{\bar{n}}) = (-v \sin \theta \cos \Phi, -v \sin \theta \sin \Phi, -v \cos \theta);$$

$$\vec{u} = (u_{\bar{b}}, u_{\bar{t}}, u_{\bar{n}}) = (-u \sin \theta_1 \cos \Phi_1, -u \sin \theta_1 \sin \Phi_1, -u \cos \theta_1).$$

Пользуясь соотношениями $v_y = u_y$, $v_z = u_z$, выразим углы γ, ψ через $\theta, \Phi, \theta_1, \Phi_1$:

$$\sin \psi = (v_{\bar{b}} - u_{\bar{b}}) / [(v_{\bar{b}} - u_{\bar{b}})^2 + (v_{\bar{t}} - u_{\bar{t}})^2]^{1/2};$$

$$\cos \psi = (v_{\bar{t}} - u_{\bar{t}}) / [(v_{\bar{b}} - u_{\bar{b}})^2 + (v_{\bar{t}} - u_{\bar{t}})^2]^{1/2};$$

$$\sin \gamma = \{[(v_{\bar{b}} - u_{\bar{b}})^2 + (v_{\bar{t}} - u_{\bar{t}})^2] / [(v_{\bar{b}} - u_{\bar{b}})^2 + (v_{\bar{t}} - u_{\bar{t}})^2 + (v_{\bar{n}} - u_{\bar{n}})^2]\}^{1/2};$$

$$\cos \gamma = (v_{\bar{n}} - u_{\bar{n}}) / [(v_{\bar{b}} - u_{\bar{b}})^2 + (v_{\bar{t}} - u_{\bar{t}})^2 + (v_{\bar{n}} - u_{\bar{n}})^2]^{1/2}.$$

Таблица 7

	\bar{b}	\bar{t}	\bar{n}
ξ	$\sin \gamma \sin \psi$	$-\sin \gamma \cos \psi$	$\cos \gamma$
η	$\cos \gamma \cos \epsilon - \sin \psi \sin \epsilon \cos \gamma$	$\sin \psi \cos \epsilon + \cos \psi \sin \epsilon \cos \gamma$	$\sin \epsilon \sin \gamma$
ζ	$-\cos \psi \sin \epsilon - \sin \psi \cos \epsilon \cos \gamma$	$-\sin \psi \sin \epsilon + \cos \psi \cos \epsilon \cos \gamma$	$\cos \epsilon \sin \gamma$

Входящие в (2.50) $\vec{r}_0, v_{\xi}, v_{\eta}, u_{\zeta}, w$, а также $v_{\zeta}, u_{\eta}, u_{\xi}$, от которых могут зависеть функции распределения f и F , выражаются явным образом через переменные $v, u, \theta, \Phi, \theta_1, \Phi_1, \epsilon, \chi$, по которым производится интегрирование.

Зависимость $b(\chi, w)$ или $\chi(b, w)$ определяется потенциалом взаимодействия и задается (1.3).

Интегрирование в (2.50) необходимо вести в следующих интервалах: $u(0, u_m), \theta_1(0, \pi), \Phi_1(0, 2\pi)$, если считать все направления колебательного движения равновероятными; $v(0, \infty), \Phi(0, 2\pi)$. Интегрирование по θ, ϵ, χ выполняется не независимо, промежуток интегрирования по $\theta(0, \pi/2)$ разбивается на два интервала $(0, \theta^*)$ и $(\theta^*, \pi/2)$. При изменении θ в первом интервале интегралы для

ϵ и χ будут соответственно равны $(0, 2\pi)$ и $(\pi, 0)$. Во втором случае интегралы по ϵ и χ вычисляются соответственно в промежутках $(0, \epsilon_1) + (\epsilon_1, \epsilon_2) + \dots + (\epsilon_{k-1}, 2\pi)$ и $(\pi, \chi_1) + (\pi, \chi_2) + \dots + (\pi, \chi_k)$, где χ_i — предельное значение угла χ в интервале $(\epsilon_{i-1}, \epsilon_i)$, $i = 1, 2, \dots, k$, θ_* — такое значение угла θ , при котором начинается влияние соседних атомов стенки (затенение), u_m — наибольшее значение скорости и колебательного движения, а ϵ_i и k определяются структурой поверхности.

Формулы (2.50) являются наиболее общими для вычисления $p_{\vec{b}}$, $p_{\vec{t}}$, $p_{\vec{n}}$, E как функций параметров поверхности и газового потока. Они позволяют, в частности, через функцию f учесть статистическое распределение атомов поверхности по скоростям. Проиллюстрируем это на частном примере с одномерной моделью взаимодействия.

Пусть на поверхность набегают моноэнергетический пучок частиц одноатомного газа, причем $\alpha = 0$. Тогда из (2.50) способом, аналогичным выводу (2.29), получим

$$p_{\vec{b}} = \rho n (1 + \mu)^{-1} \int_{\vec{u}} \int_b \int_{\Phi} \cos \Phi \sin \chi (\vec{U} - \vec{u})^2 f(\vec{u}) b db d\Phi d\vec{u};$$

$$p_{\vec{t}} = \rho n (1 + \mu)^{-1} \int_{\vec{u}} \int_b \int_{\Phi} \sin \Phi \sin \chi (\vec{U} - \vec{u})^2 f(\vec{u}) b db d\Phi d\vec{u};$$

$$p_{\vec{n}} = \rho n (1 + \mu)^{-1} \int_{\vec{u}} \int_b \int_{\Phi} (1 - \cos \chi) (\vec{U} - \vec{u})^2 f(\vec{u}) b db d\Phi d\vec{u};$$

$$E = \rho n (1 + \mu)^{-2} \int_{\vec{u}} \int_b \int_{\Phi} (\mu U + u_{\xi}) (\vec{U} - \vec{u})^2 (1 - \cos \chi) f(\vec{u}) b db d\Phi d\vec{u}.$$

При моделировании стенки одномерной решеткой в этих соотношениях отличными от нуля являются лишь выражения для $p_{\vec{n}} \equiv p$ и E . Имеем $\vec{u} = \vec{u}_{\xi}$, $u_{\xi} = u$, $v_{\xi} = v = U$, $v_{\eta} = 0$, $u_{\zeta} = v_{\zeta} = 0$, $f = f(u)$; кроме того, отсутствует интегрирование по прицельному расстоянию, так как в одномерном случае имеют смысл только лобовые столкновения. При условии, что происходит отражение, $\chi = \pi$, и хотя относительное расстояние между молекулой газа и атомом поверхности в каждый момент времени в течение столкновения зависит от конкретного вида потенциала отталкивания, последний не влияет на окончательную величину передаваемых импульса и энергию. Таким образом, явно выступает зависимость p и E от функции распределения для скоростей u ; т.е.

$$p = 2\rho (1 + \mu)^{-1} \int_u (U - u)^2 f(u) du; \quad (2.51)$$

$$E = 2\rho(1 + \mu)^{-2} \int_u (\mu U + u)(U - u)^2 f(u) du. \quad (2.51)$$

Предположим, что одномерные колебательные движения атомов решетки происходят со скоростями u , распределенными по закону Максвелла на отрезке $(-u_m, u_m)$, где u_m — наибольшее значение скорости колебательного движения. Следовательно,

$$f(u) = (m/2\pi kT_s)^{1/2} \exp(-mu^2/2kT_s), \quad (2.52)$$

где T_s — температура поверхности, k — постоянная Больцмана.

После подстановки (2.52) в (2.51) и интегрирования по u в интервале $(-u_m, u_m)$ получим для среднего приращения импульса и энергии

$$\begin{aligned} p &= 2\rho \left\{ \operatorname{erf}[(m/2kT_s)^{1/2} u_m] (mU^2 + kT_s) + m - \right. \\ &\quad \left. - (2kT_s/\pi m)^{1/2} u_m \exp(-mu_m^2/2kT_s) \right\} / (1 + \mu); \\ E &= 2\rho U \left\{ \operatorname{erf}[(m/2kT_s)^{1/2} u_m] [mU^2 + (\mu - 2)kT_s] + m - \right. \\ &\quad \left. - (2kT_s/\pi m)^{1/2} u_m (\mu - 2) \exp(-mu_m^2/2kT_s) \right\} / (1 + \mu)^2, \end{aligned}$$

где $\operatorname{erf} z = (2/\pi^{1/2}) \int_0^z \exp(-x^2) dx$.

Выражение для максимального значения скорости колебательного движения u_m можно определить из условия равенства потенциальной энергии связи в решетке кинетической энергии колебательного движения при скорости u_m .

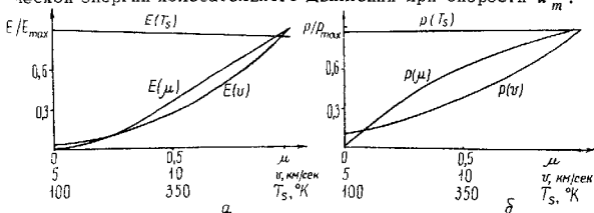


Рис. 32

Это условие означает, что u_m близка к скорости вылета связанного атома из решетки. Очевидно, что потенциальная энергия связи как функция отклонения от равновесного положения атомов решетки должна вычисляться при максимальном отклонении. Зависимость величин p и E от μ , U , T_s показана на рис. 32, а, б, где p_{\max} и E_{\max} — наибольшие значения p и E в рассматриваемом диапазоне параметров взаимодействия.

Глава третья

МОДЕЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С УЧЕТОМ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ

§ 1. Постановка задачи в одномерном случае

Большое количество функций и параметров, которые содержатся в задаче взаимодействия атомов газа с поверхностью, приводит к определенным трудностям при решении не только аналитическими методами, но и в численных расчетах. Стремление к упрощению вынуждает искать возможности сокращения количества входящих в задачу функций и параметров. Рассмотрение одномерных моделей является одним из путей такого упрощения. С уменьшением размерности кристаллической решетки с трех до единицы в три раза сокращается число функций, уравнений и, следовательно, начальных условий, отпадает надобность в осреднении по координатам точек цели и азимутальному углу, исчезает угол падения. Вследствие такого упрощения, естественно, задача несколько вырождается, например пропадают индикатриса рассеяния и обмен касательным импульсом; однако получаемые результаты качественно правильно описывают процесс взаимодействия, и рассмотрение этой задачи является важным этапом в понимании взаимодействия атома с поверхностью. Можно получить сведения об обмене энергией и нормальной составляющей импульса, построить распределение по величине скорости, изучить зависимости коэффициентов аккомодации от параметров внешнего и внутреннего потенциалов, от относительной массы и колебательной энергии тела, а также рассмотреть важный вопрос о числе атомов в блоке эффективного взаимодействия.

Одномерная постановка задачи позволяет продвинуться также в изучении таких факторов, как тепловые колебания решетки, примеси в поверхностном слое, внутренние степени свободы набегающей газовой молекулы. Кроме того, методы вычислений, разработанные для решения этой задачи, могут быть обобщены на трехмерный случай. Основой для исследований является метод производящей функции [62, 63], позволяющий свести систему бесконечного числа обыкновенных дифференциальных уравнений движения атомов цепочки к одному интегродифференциальному уравнению.

Представим твердое тело в виде полубесконечной линейной цепочки упруго связанных, расположенных друг от друга на одинаковом расстоянии атомов, крайний из которых играет роль атома поверхности, с которым взаимодействует частица, налетающая из газовой фазы. Такая модель столкновения изображена на рис. 33. Решетка состоит

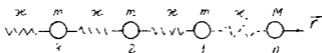


Рис. 33

из частиц массы m , связанных со своими ближайшими соседями гармоническими силами, характеризуемыми силовой постоянной x . Атомы решетки нумеруются справа налево начиная с атома с номером 1. Положение атома с любым номером n задается смещением r_n относительно ее положения равновесия. Набегающая справа частица газа имеет массу M и начальную скорость $\dot{r}_0(0)$. Взаимодействие, которое происходит вдоль оси цепочки, между падающей частицей и первым атомом будем описывать гармоническим потенциалом с силовой постоянной x_0 ; однако действие потенциала прекращается, когда расстояние между атомами достигает некоторого отключающего значения $x_1(0) = r_0(0) - r_1(0)$. Этот момент начала взаимодействия при приближении набегающей (нулевой) частицы примем за $t = 0$. Потенциальная энергия $V(r_0 - r_1)$ как функция относительного расстояния между частицами 0 и 1 в этом случае имеет вид, изображенный на рис. 34.

Уравнения движения рассматриваемой системы частиц с гармоническим внутренним потенциалом и произвольным потенциалом взаимодействия газ-поверхность записываются следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} Md^2 r_0 / dt^2 &= -dV(r_0 - r_1) / d(r_0 - r_1); \\ md^2 r_1 / dt^2 &= dV(r_0 - r_1) / d(r_0 - r_1) - \kappa(r_1 - r_2); \\ md^2 r_n / dt^2 &= \kappa(r_{n-1} - 2r_n + r_{n+1}), \quad n \geq 2. \end{aligned} \right\} \quad (3.1)$$

Используя в случае внешнего гармонического потенциала подстановки $\mu = M/m$, $\beta = \kappa_0/\kappa$, $\gamma = \beta(1 + \mu)/\mu$ и выполнив замену переменных $\tau = 2(\kappa/m)^{1/2}t$; $x_{2n+1}(\tau) = r_n(\tau) - r_{n+1}(\tau)$; $x_{2n}(\tau) = 2dr_n(\tau)/d\tau$, уравнения (3.1) приводим к виду

$$\left. \begin{aligned} dx_0(\tau) / d\tau &= -\beta x_1(\tau) / 2\mu; \\ dx_2(\tau) / d\tau &= \beta x_1(\tau) / 2 - x_3(\tau) / 2; \\ dx_n(\tau) / d\tau &= [x_{n-1}(\tau) - x_{n+1}(\tau)] / 2, \quad n \neq 0, 2. \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

Из последнего уравнения при $n = 1$ дифференцированием по τ получаем уравнение

$$d^2 x_1(\tau) / d\tau^2 = -\gamma x_1(\tau) / 4 + x_3(\tau) / 4, \quad (3.3)$$

которое содержит функцию $x_3(\tau)$. Метод производящей функции позволяет выразить $x_3(\tau)$ через $x_1(\tau)$ и начальные условия. Определяем производящую функцию в виде ряда

$$G(\rho, \tau) = \sum_{n \geq 1} x_n(\tau) \rho^n,$$

после дифференцирования которого по τ и замены производных $dx_n(\tau)/d\tau$ по (3.2) получаем дифференциальное уравнение первого порядка для G . Интегрирование этого уравнения дает

$$G(\rho, \tau) = \exp[(\rho - \rho^{-1})\tau/2] G(\rho, 0) + \int_0^\tau \exp[(\rho - \rho^{-1})(\tau - s)/2] [x_1(s) + \rho x_0(s) - \rho^2(1 - \beta)x_1(s)] ds / 2. \quad (3.4)$$

Заметим, что $\exp[(\rho - \rho^{-1})\tau/2] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(\tau) \rho^n$, где $J_n(\tau)$ — функция Бесселя целого порядка. Приравняв коэффициенты при ρ^{2n+1} слева и справа в уравнении (3.4) и принимая во внимание сделанное выше замечание, получим

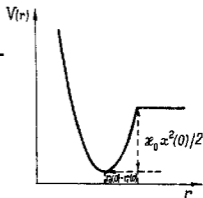


Рис. 34

$$x_{2n+1}(\tau) = \int_0^{\tau} [J_{2n+1}(\tau-s)x_1(s) + J_{2n}(\tau-s)x_0(s) - \\ - J_{2n-1}(\tau-s)(1-\beta)x_1(s)] ds / 2 - \sum_{m \geq 1} (-1)^m J_{m-(2n+1)}(\tau)x_m(0). \quad (3.5)$$

Приравнивание коэффициентов при ρ^{-2n+1} в уравнении (3.4) дает

$$\int_0^{\tau} [J_{2n+1}(\tau-s)x_1(s) - J_{2n}(\tau-s)x_0(s) - J_{2n+1}(\tau-s)(1-\beta)x_1(s)] ds + \\ + 2 \sum_{m \geq 1} (-1)^m J_{m+(2n-1)}(\tau)x_m(0) = 0. \quad (3.6)$$

Складывая уравнения (3.5) и (3.6), после несложных преобразований будем иметь

$$x_{2n+1}(\tau) = \beta \int_0^{\tau} 2n J_{2n}(s)x_1(\tau-s) ds / 2s - \\ - \sum_{l \geq 2} (-1)^l [J_{l-(2n+1)}(\tau) - J_{l+(2n-1)}(\tau)] x_l(0), \quad n \geq 1. \quad (3.7)$$

При $n = 1$ (3.7) представляет собой уравнение для определения $x_3(\tau)$, подставляя которое в (3.3) получим для относительного смещения налетающего атома газа и первого атома цепочки следующее уравнение:

$$d^2 x_1(\tau) / d\tau^2 = -\gamma x_1(\tau) / 4 + \beta \int_0^{\tau} J_2(s)x_1(\tau-s) ds / 2s + [J_1(\tau) + \\ + J_3(\tau)] x_2(0) - \sum_{n \geq 3} (-1)^n [J_{n-3}(\tau) - J_{n+1}(\tau)] x_n(0). \quad (3.8)$$

Уравнение (3.8) явилось объектом исследований многих авторов [44, 64-71]. Однако в большинстве работ предполагается, что атомы цепочки до взаимодействия покоятся в своих положениях равновесия. Исключение составляют работы трех последних из цитированных выше авторов.

Интегродифференциальное уравнение типа (3.8) для $x_1(\tau)$ может быть получено аналогичным путем и для про-

извольного закона взаимодействия между налетающим атомом газа и первым атомом цепочки. Выпишем это уравнение:

$$d^2 x_1(\tau)/d\tau^2 = (1-\beta)F[x_1(\tau)] - \int_0^\tau J_2(s)F[x_1(\tau-s)]ds/2s + [J_1(\tau) + J_3(\tau)]x_2(0) - \sum_{n \geq 3} (-1)^n [J_{n-3}(\tau) - J_{n+1}(\tau)]x_n(0). \quad (3.9)$$

Здесь

$$F[x_1(\tau)] = -dV(r_0 - r_1)/\kappa d(r_0 - r_1).$$

§2. Решение одномерной задачи при нулевых начальных условиях

Если в начальный момент времени ($\tau = 0$) предположить, что температура твердого тела равна нулю, то это означает: все атомы решетки покоятся в своих положениях равновесия, т.е. все смещения и скорости их равны нулю:

$$x_n(0) = 0, \quad \dot{x}_n(0) = 0, \quad n \geq 2.$$

В этом случае уравнение (3.8) примет вид

$$d^2 x_1(\tau)/d\tau^2 = -\gamma x_1(\tau)/4 + \beta \int_0^\tau J_2(s)x_1(\tau-s)ds/2s. \quad (3.10)$$

Решение уравнения (3.10) может быть представлено в виде суммы по функциям Бесселя первого рода целого порядка $J_n(\tau)$. Будем искать решение в виде

$$x_1(\tau) = x_1(0) \sum_{n \geq 0} a_{2n} J_{2n}(\tau) + \dot{x}_1(0) \sum_{n \geq 0} a_{2n+1} J_{2n+1}(\tau), \quad (3.11)$$

где точка над функцией означает дифференцирование по τ , т.е. $\dot{x}_1(0)$ — это начальная относительная скорость частиц с номерами 0 и 1 (см. рис. 33). Если теперь (3.11) подставить в (3.10) и выполнить интегрирование, то коэффициент при каждом $J_n(\tau)$ должен равняться нулю. Это требование дает систему уравнений для определения коэффициентов разложения a_n :

$$\left. \begin{aligned} a_2 + (\gamma - 2)a_0 &= 0; \\ a_3 + (\gamma - 3)a_1 &= 0; \\ a_4 + (\gamma - 2)a_2 + (2 - \beta)a_0 &= 0; \\ a_n + (\gamma - 2)a_{n-2} + (1 - \beta)a_{n-4} &= 0, \quad n \geq 5. \end{aligned} \right\} \quad (3.12)$$

При заданных параметрах μ и β , а также коэффициентах a_0 и a_1 из системы (3.12) остальные коэффициенты a_n ($n > 1$) определяются однозначно. Величины a_0 и a_1 получаем из граничных условий для системы. При $\tau = 0$ имеем $J_n(0) = 0$ ($n \geq 1$) и $J_0(0) = 1$. Подставляя эти значения в (3.11), а также в выражение, получающееся из (3.11) дифференцированием по τ при $\tau = 0$, получаем $a_0 = a_1 = 1$.

Представление решения в форме (3.11) справедливо лишь в случае, если ряды в (3.11) равномерно сходятся. Для этого достаточно, чтобы последовательность коэффициентов $\{a_n\}$ оставалась ограниченной при заданных μ и β .

Кроме того, из физики явления следует ограничение также на параметры μ и β . Если $\mu \geq 1$ и $\beta \geq 1$, то набегающий атом после отражения от решетки может получить слишком малую скорость и решетка, двигаясь в обратном направлении, догонит атом газа. Тем самым происходит второе столкновение. Поэтому представление решения в виде (3.11) ограничивается интервалами параметров $0 \leq \mu \leq 1$, $0 \leq \beta < 1$, включающими рассматриваемое здесь взаимодействие атома газа с поверхностью.

При некоторых частных значениях μ и β решение приобретает простую форму. Например, при $\beta = 0$ имеем

$$x_1(\tau) = x_1(0) + \dot{x}_1(0)\tau, \quad \tau > 0, \quad x_1(\tau) \leq x_1(0),$$

т.е. связь набегающей частицы с решеткой исчезает и происходит столкновение с первым атомом решетки. Направление смещения определяется знаком производной $\dot{x}_1(0)$. Если положить $x_1(0) = 0$, то получим чистое отталкивание, так как на поверхности отсутствует потенциальная яма и падающая частица не может быть захвачена. Относительное смещение в этом случае задается выражением, в котором содержатся коэффициенты разложения только с нечетными индексами:

$$x_1(\tau) = 2\dot{x}_1(0) \sum_{n \geq 0} a_{2n+1} J_{2n+1}(\tau),$$

а для однородной системы имеем $\mu = 1$, $\beta = 1$ и выражение (3.11) сводится к следующему:

$$x_1(\tau) = x_1(0)[J_0(\tau) - J_4(\tau)] + \dot{x}_1(0)[J_1(\tau) + J_3(\tau)]. \quad (3.13)$$

Простое выражение для $x_1(\tau)$ получается и при $\mu = \beta = 1/2$:

$$x_1(\tau) = x_1(0)[J_0(\tau) - J_2(\tau)] + 2\dot{x}_1(0)J_1(\tau). \quad (3.14)$$

Абсолютная скорость газовой частицы в начальный момент будет $x_0(0) = 2\dot{x}_1(0)$, а в любой другой момент τ :

$$x_0(\tau) = x_0(0) - (\beta/2\mu) \int_0^\tau x_1(s) ds, \quad (3.15)$$

откуда после подстановки (3.11) получим

$$x_0(\tau)/x_0(0) = 1 - \beta \left\{ [x_1(0)/\dot{x}_1(0)] \sum_{n \geq 0} \sum_{m \geq 0} a_{2n} J_{2(n+m)+1}(\tau) + \right. \\ \left. + 2 \sum_{n \geq 0} \sum_{m \geq 0} a_{2n+1} J_{2(n+m+1)}(\tau) \right\} / 2\mu. \quad (3.16)$$

В случае отталкивающего потенциала в фигурных скобках выражения (3.16) отсутствует первое слагаемое. Соотношение (3.16) используется для вычисления доли начальной кинетической энергии, переданной решетке за время столкновения (т.е. вычисления коэффициента аккомодации энергии):

$$\alpha_e = 1 - [x_0(\tau)/x_0(0)]^2. \quad (3.17)$$

Величина τ , являющаяся в этой формуле параметром, находится из условия достижения атомом газа при обратном движении от решетки точки отключения потенциала. Уравнение для такого значения $\tau = \tau_f$ получим из (3.11), заменив в нем $x_1(\tau)$ на $x_1(0)$. Наименьший действительный корень этого уравнения и дает τ_f .

Энергообмен и условия захвата газовой частицы решеткой в зависимости от значений параметров μ и β подробно рассмотрены в цитированной выше работе Мак-Каррола и Эрлиха [65]. Модель описывает качественное изменение коэффициента конденсации при соответствующих изменениях в силе связи: более низкая критическая энергия соответствует более слабым силовым постоянным. Силовая постоянная, характеризующая взаимодействие с набегающим атомом, появляется в качестве важного фактора, влияющего на эффективность захвата. В передаче энергии основную роль играет относительная масса сталкивающихся частиц, величина параметра β проявляется здесь не так заметно, как в процессе конденсации.

Уравнение (3.10) может быть решено с использованием преобразования Лапласа [66]. Если обозначить через $X(p) = [x_1(\tau)]^*$ изображение искомой функции, то получим

$$p^2 X(p) - px_1(0) - \dot{x}_1(0) = -\gamma X(p) / 4 + \beta X(p) [J_2(\tau) / 2\tau]^*,$$

откуда, применяя известные способы вычисления [72],

преобразованное по Лапласу исходное уравнение приведем к виду

$$X(p) = [px_1(0) + \dot{x}_1(0)]/ip^2 + \gamma/4 + \beta[(p^2 + 1)^{1/2} - p]^2/4\}.$$

Из этого уравнения искомая функция $x_1(\tau)$ находится обратным преобразованием

$$x_1(\tau) = (1/2\pi i) \int_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} X(p) \exp(p\tau) d\tau, \quad (3.18)$$

где σ - некоторая постоянная, большая действительной части любой из особенностей $X(p)$. Интегрирование по прямой $\text{Re } p = \sigma$ можно заменить интегрированием по любому замкнутому контуру, расположенному в конечной части плоскости и содержащему все особенности функции $X(p)$.

Выразим контурный интеграл (3.18) через функции Ломмеля, Бесселя и тригонометрические функции. Особые точки $p = i$ и $p = -i$ функции $(p^2 + 1)^{1/2}$ соединим разрезом. Тогда в плоскости с разрезом функция $X(p)$ будет однозначна и регулярна. Функция $z = (p^2 + 1)^{1/2} - p$ отображает плоскость с разрезом комплексного переменного p внутрь единичного круга $z = 1$ плоскости комплексного переменного z . Окружностям $r = \text{const}$ в плоскости z соответствуют в плоскости p эллипсы, фокусы которых лежат в критических точках. При этом положительному обходу по окружности соответствует отрицательный обход по эллипсу. После замены переменных $z = (p^2 + 1)^{1/2} - p$ будем иметь

$$\left. \begin{aligned} x_1(\tau) &= (1/2\pi i) \int X(z) \exp[\tau(z^{-1} - z)/2] dz; \\ X(z) &= [x_1(0)(1-z^4) + 2\dot{x}_1(0)z(1+z^2)] / \{z[(1-\beta)z^4 + (\gamma - 2)z^2 + 1]\}. \end{aligned} \right\} \quad (3.19)$$

Будем предполагать, что начало координат обходится в положительном направлении, и за контур L примем окружность единичного радиуса $|z| = 1$.

После разложения рациональной функции $X(z)$ на сумму простых дробей интеграл (3.19) можно представить через сумму интегралов вида

$$\left. \begin{aligned} I_{-1} &= (1/2\pi i) \int_{|z|=1} \exp[\tau(z^{-1} - z)/2] dz; \\ I_n &= (1/2\pi i) \int_{|z|=1} [z^n / (z^2 - z_k)] \exp[\tau(z^{-1} - z)/2] dz, \\ (n &= 0, 1, 2; \quad k = 1, 2), \end{aligned} \right\} \quad (3.20)$$

где $z_{1,2} = \{2 - \gamma \pm [(\gamma - 2)^2 - 4(1 - \beta)]^{1/2}\} / 2(1 - \beta)$.

Нетрудно убедиться, что $I_{-1} = J_0(\tau)$, т.е. это функция Бесселя нулевого порядка. Вычисление интегралов (3.20) зависит от того, вне или внутри контура $|z| = 1$ находится точка z_k .

Предположим, что точка z_k находится вне указанного контура. Это выполняется при $\beta < 4\mu / (1 + 2\mu)$. В таком случае

$$(z^2 - z_k)^{-1} = -z_k^{-1} [1 + (z^2/z_k) + (z^2/z_k)^2 + \dots],$$

что после подстановки в выражение для I_n и замены $z = u^{-1}$ дает

$$I_n = (1/2\pi i) \sum_{s=0}^{\infty} \int_{|u|=1} (-1)^s (-z_k)^{-(s+1)} u^{-n-2s-2} \times \\ \times \exp[\tau(u - u^{-1})/2] du.$$

Принимая во внимание, что функции Ломмеля $U_n(x, y)$ от двух независимых переменных определяются соотношением

$$U_n(x, y) = \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s (x/y)^{n+2s} J_{n+2s}(y),$$

а функции Бесселя $J_n(y)$ представимы через контурный интеграл

$$J_n(y) = \int_{L_0} u^{-n-1} \exp[y(u - u^{-1})/2],$$

где L_0 - окружность произвольного радиуса с центром в начале координат, будем иметь

$$I_n = (-z_k)^{-(1-n)/2} U_{n+1}[(-z_k)^{-1/2} \tau, \tau].$$

Если же точка z_k находится внутри контура $|z| = 1$, т.е. $\beta > 4\mu / (1 + 2\mu)$, то подынтегральная функция в (3.20) имеет существенно особую точку $z = 0$ и два полюса первого порядка $z = \pm (z_k)^{1/2}$. Интеграл (3.20) в этом случае будет равен произведению $2\pi i$ на сумму вычетов подынтегральной функции относительно полюсов, лежащих внутри единичного круга, плюс интеграл по окружности радиуса $r < |z_k|$. При $n = 0$ имеем

$$I_0 = -(-z_k)^{-1/2} \sin \omega_0 \tau + \\ + (1/2\pi i) \int_{L_r} (z^2 - z_k)^{-1} \exp[\tau(z^{-1} - z)/2] dz,$$

где L_r - окружность радиуса $r < |z_k|$, интеграл по которой, аналогично рассмотренному выше случаю, выражается через функцию Ломмеля, а

$$\omega_0 = \beta/2\mu \{2 - \mu[\gamma + \{(\gamma - 2)^2 - 4(1 - \beta)\}^{1/2}]\}.$$

Подобным же образом вычисляются I_1 и I_2 . Например, в I_1 в первом слагаемом будет вместо синуса $\cos \omega_0 \tau$.

Таким образом, решение уравнения (3.10) при произвольных значениях отношений масс и силовых констант может быть представлено в следующем замкнутом виде: при $\beta < 4\mu / (1 + 2\mu)$, $\beta \neq 4\mu / (1 + \mu)^2$, $\beta \neq 1$

$$x_1(\tau) = x_1(0)[J_0(\tau) - \omega_0 AU_2(a\tau, \tau) + CU_2(b\tau, \tau)] + \dot{x}_1(0)[AU_1(a\tau, \tau) - BU_1(b\tau, \tau)]; \quad (3.21)$$

при $\beta > 4\mu / (1 + 2\mu)$, $\beta \neq 1$

$$x_1(\tau) = x_1(0)[(1 - \omega_0 A)J_0(\tau) + \omega_0 A \cos \omega_0 \tau + \omega_0 AU_2(\tau/a, \tau) + CU_2(b\tau, \tau)] + \dot{x}_1(0)[A \sin \omega_0 \tau - AU_1(\tau/a, \tau) - BU_1(b\tau, \tau)]; \quad (3.22)$$

при $\beta = 4\mu / (1 + 2\mu)$

$$x_1(\tau) = x_1(0)[J_0(\tau) + CU_2(b\tau, \tau)] - \dot{x}_1(0)BU_1(b\tau, \tau); \quad (3.23)$$

при $\beta = 1$, $\mu < 1/2$

$$x_1(\tau) = x_1(0)\{\mu^2 J_0(\tau)/(1 - \mu)^2 - \mu J_2(\tau)/(1 - \mu) + (1 - 2\mu)U_2[\mu^{1/2}\tau(1 - \mu)^{-1/2}, \tau] + (1 - 2\mu)(1 - \mu)^{-2} \cos[\tau/2\mu^{1/2}(1 - \mu)^{1/2}]\} + 2\dot{x}_1(0)\{\mu J_1(\tau)/(1 - \mu) - (1 - 2\mu)\mu^{1/2}(1 - \mu)^{-3/2}U_1[\mu^{1/2}\tau(1 - \mu)^{-1/2}, \tau] + (1 - 2\mu)\mu^{1/2}(1 - \mu)^{-3/2} \sin[\tau/2\mu^{1/2}(1 - \mu)^{1/2}]\};$$

при $\beta = 1$, $\mu \geq 1/2$, $\mu \neq 1$

$$x_1(\tau) = x_1(0)\{\mu^2 J_0(\tau)/(1 - \mu)^2 - \mu J_2(\tau)/(1 - \mu) - (1 - 2\mu)(1 - \mu)^{-2}U_2[(1 - \mu)^{1/2}\mu^{-1/2}\tau, \tau] + 2\dot{x}_1(0)\{\mu J_1(\tau)/(1 - \mu) + (1 - 2\mu)\mu^{1/2}(1 - \mu)^{-3/2}U_1[(1 - \mu)^{1/2}\mu^{-1/2}\tau, \tau]\};$$

при $\mu = \beta = 1$

$$x_1(\tau) = x_1(0)[J_0(\tau) - J_4(\tau)] + 2\dot{x}_1(0)[J_1(\tau) + J_3(\tau)]; \quad (3.24)$$

$$\text{при } \beta = 4\mu / (1 + \mu)^2$$

$$\begin{aligned} x_1(\tau) = & x_1(0) \{ 2U_0[(1-\mu)^{1/2}(1+\mu)^{-1/2}\tau, \tau] - J_0(\tau) - 4\mu \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)(\mu - \\ & - 1)^n (1+\mu)^{-(n+2)} J_{2n+4}(\tau) \} + 2\dot{x}_1(0) \{ J_1(\tau) + \\ & + (1+\mu)^{1/2}(1-\mu)^{-1/2} U_3[(1-\mu)^{1/2}(1+\mu)^{-1/2}\tau, \tau] + \\ & + 2\mu \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)(\mu-1)^n (1+\mu)^{-(n+1)} J_{2n+3}(\tau) \}. \end{aligned}$$

В формулах (3.21), (3.22), (3.23) введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} a = & (-z_1)^{-1/2}; \quad b = (-z_2)^{-1/2}; \quad A = 2(a^2 - 1) / a[(\gamma - 2)^2 - 4(1 - \beta)]^{1/2}; \\ B = & 2(b^2 - 1) / b[(\gamma - 2)^2 - 4(1 - \beta)]^{1/2}; \\ C = & [(2 - \beta)[(\gamma - 2)^2 - 4(1 - \beta)]^{1/2} + \\ & + \beta(\gamma - 2)] / 2(\beta - 1)[(\gamma - 2)^2 - 4(1 - \beta)]^{1/2}. \end{aligned}$$

Как видим, (3.24) совпадает с выражением (3.13), которое впервые рассматривалось в работе Кабреры [64], а решение (3.14) может быть получено из (3.21) [44].

В полученных формулах все слагаемые при $\tau \rightarrow \infty$ стремятся к нулю, за исключением членов, содержащих тригонометрические функции.

Последние отвечают возбуждению локализованного колебания, частота которого лежит над зоной разрешенных частот, а амплитуда экспоненциально убывает по мере удаления от первого атома. В гармоническом приближении энергия, соответствующая этому колебанию, не диссипирует в решетку. Остальные слагаемые соответствуют возбуждению колебаний внутри кристалла, и можно показать, что энергия, соответствующая этим колебаниям, передается в цепочку за время порядка 10^{-12} сек.

На рис. 35 показано изменение с течением времени расстояния между атомом газа и крайним атомом цепочки для различных значений отношения масс μ при $\beta = 1$. Кривая 1 соответствует значению $\mu = 0,333$; 2 - $\mu = 1,0$; 3 - $\mu = 5,0$. При $\mu = 0,333$ возникает локализованное колебание, и на рис. 35 показан пунктиром лишь вклад внутренних колебаний в величину $x_1(\tau) / x_1(0)$. С уменьшением массы налетающего атома энергия, соответствующая внутренним колебаниям, передается в решетку медленнее, чем когда массы всех атомов одинаковы. При столкновении тяжелого

атома с цепочкой, т.е. при $\mu > 1$, движение носит аperiодический характер.

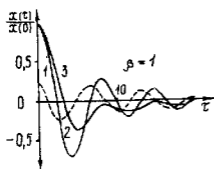


Рис. 35

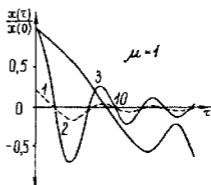


Рис. 36

На рис. 36 приведена зависимость $x_1(\tau)/x_1(0)$ для различных β при $\mu = 1$. Кривая 1 соответствует $\beta = 2,2$; 2 - $\beta = 1$; 3 - $\beta = 0,1$. В случае $\beta = 2,2$ возникает локализованное колебание, на рисунке показан пунктиром вклад зонных колебаний в величину $x_1(\tau)/x_1(0)$. Уменьшение силовой константы приводит к замедлению релаксации колебательной энергии, а при увеличении β рассеяние колебательной энергии, обусловленной зонными колебаниями адсорбированного атома, происходит примерно с такой же скоростью, как и при равенстве всех силовых констант.

Подробный анализ одномерной модели взаимодействия дан в упомянутой выше работе Мажуги [86].

§3. Критическая энергия захвата. Асимптотика при больших скоростях

Введем в рассмотрение критическую энергию захвата E_c . Она определяется как значение кинетической энергии набегающего атома газа, при которой все атомы газа с энергией $E = M(dr_0/dt)^2/2 < E_c$ захватываются решеткой, а с энергией $E > E_c$ - отражаются. Из расчетов Цванцига [44] следует, что для $\beta = 1$ при $\mu = 0,5$ $E_c = 2,394 D$, а при $\mu = 1,0$ $E_c = 24,54 D$, где $D = \kappa_0 x_1^2(0)/2$ - глубина потенциальной ямы. Для $\mu < 1$ критерием захвата является неравенство $E_c/D \leq 4\mu/(1-\mu)^2$, а при $\mu > 1$ атом газа всегда захватывается. При очень малых μ получаем $E_c/D \sim \mu^3$. В указанной работе Цванцига рассмотрено также взаимодействие с потенциалом, соответствующим внезапно возникающей постоянной силе.

При нелинейной зависимости силы взаимодействия от расстояния между атомами не существует аналитического метода решения уравнения (3.10), а поэтому обычно рассматривается конечное число атомов в цепочке с последующим решением на вычислительных машинах конечной системы (3.1) исходных уравнений, принимающей несколько отличный от (3.2) вид

$$\left. \begin{aligned} dx_0(\tau)/d\tau &= F(x_1)/2\mu\sigma; \\ dx_2(\tau)/d\tau &= -F(x_1)/2\sigma - x_3(\tau)/2; \\ dx_n(\tau)/d\tau &= [x_{n-1}(\tau) - x_{n+1}(\tau)]/2, \quad n > 2, \end{aligned} \right\} \quad (3.25)$$

где $F(x_1) = -dV(r_0 - r_1)/\kappa d(r_0 - r_1)$, σ - постоянная в потенциале Леннарда-Джонса, имеющая размерность длины. Функция $F(x_1)$ вычисляется в зависимости от задаваемой потенциальной функции. В численных расчетах принимается обычно потенциал (6-12) Леннарда-Джонса. При конкретном потенциале взаимодействия система уравнений (3.25) решается на ЭВМ при различных значениях параметров μ , $\epsilon_\beta = \epsilon/\kappa\sigma^2$, $l = Mv^2/2\epsilon$, где ϵ - постоянная потенциала, v - начальная скорость газового атома. В начальный момент все атомы цепочки расположены в своих положениях равновесия.

В случае упругой связи между атомами цепочки с внешним потенциалом Леннарда-Джонса при ударе частицы с приведенной массой $\mu = 0,1; 0,5$ и начальной энергией $E = = Mv^2/2$, не превышающей соответственно $0,25\epsilon$ и $2,5\epsilon$, происходит захват налетающей частицы [45]. Следовательно, критическая энергия захвата E_c несколько превышает эти значения. При $\mu = 1$ практически всегда имеет место захват. При увеличении энергии налетающей частицы выше значения критической энергии взаимодействие постепенно переходит к соответствующему парному упругому столкновению частиц. Приведенная на рис. 37 зависимость коэффициента аккомодации энергии α_e от l - параметра приведенной начальной энергии падающей частицы - иллюстрирует этот переход при значении $\mu = 0,4$.

В случае, когда взаимодействие внешнего атома цепочки с остальными описывается потенциалом Леннарда-Джонса, обнаруживаются существенные отличия от приведенных выше закономерностей. Критические энергии захвата заметно уменьшаются, и, например для $\mu = 0,95$, захват происходит только при $E \leq 2,5\epsilon$, для $\mu = 0,1$ при $E \geq 1,25\epsilon$

происходит парное упругое столкновение, тогда как для $\mu = 0,5$ при $E \geq 2,5 \epsilon$ скорость отраженной частицы заметно превышает значение, соответствующее упругому столкновению твердых сфер той же массы. Отсюда можно заключить о весьма сильном влиянии характера сил, связывающих атомы в цепочке, на закономерности энергообмена при столкновении.

Критическая энергия захвата, полученная численно для модели упругого взаимодействия, превышает ту, которая

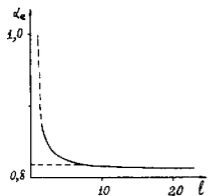


Рис. 37

была получена ранее при $\mu = 0,5$ и $1,0$ аналитическим путем. Возможно, здесь сказывается эффект бесконечной цепочки, которая используется в аналитическом исследовании; в численных расчетах число атомов в цепочке принято равным десяти. Вообще говоря, использование квазиупругих сил в решетке может быть оправдано только при малости смещений, вызываемых ударом падающей частицы. С другой стороны, медленные частицы, для которых это условие выполняется, будут, как правило, захватываться поверхностью. Отсюда следует ограниченность модели упругого взаимодействия также и внутри решетки, однако внутренний упругий потенциал более оправдан, чем внешний потенциал обрезанного осциллятора.

Если скорость взаимодействующих с линейной цепочкой атомов газа очень большая, то, применяя метод внешних и внутренних разложений [73], можно получить асимптотическое решение уравнения (3.9) для произвольного закона взаимодействия при нулевых начальных условиях [74]. Рассмотрение в разложениях только первых членов практически означает, что все атомы цепочки, за исключением первого, не дают вклада во взаимодействие. Их влияние может быть учтено, если не ограничиваться в разложениях первыми членами, а рассматривать также последующие члены, что существенно усложнит решение задачи. Если же учесть, что при столкновениях быстрых частиц влияние на процесс взаимодействия отдаленных атомов цепочки незначительное, то исследование вклада этих отдаленных частиц в характеристики взаимодействия может иметь лишь смысл математических упражнений по сращиванию асимптотических разложений.

§4. Взаимодействие молекулы с линейной цепочкой атомов

Модель и схема численного решения задачи взаимодействия, описанные в §2 третьей главы, могут быть использованы при вычислении обмена импульсом и энергией при столкновении быстрой невращающейся колебательно невозбужденной или колебательно возбужденной двухатомной молекулы с линейной цепочкой атомов [45, 75]. Эта задача представляет определенный интерес, поскольку в условиях свободномолекулярного обтекания энергия взаимодействия может оказаться достаточной для возбуждения внутренних степеней свободы. Влияние на энергообмен внутренних степеней свободы может проявиться и в режимах течения со скольжением, где эти степени свободы могут служить источником дополнительных потоков тепла.

Количественные характеристики рассматриваемой модели и результаты расчета будем приводить здесь в соответствии с данными работ [45, 75].

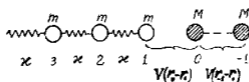


Рис. 38

Взаимодействие атомов в молекуле (рис. 38) описывается потенциалом Леннарда-Джонса

$$V_m = 4\epsilon_D \left\{ \left[\sigma / (r_{-1} - r_0) \right]^{12} - \left[\sigma / (r_{-1} - r_0) \right]^6 \right\},$$

в котором ϵ_D — энергия диссоциации молекулы. Взаимодействие ближайшего к цепочке атома молекулы с первым атомом решетки описывается также потенциалом Леннарда-Джонса, только энергетическая постоянная ϵ в нем равна $0,01 \epsilon_D$. Массы атомов в молекуле равны, относительная масса σ в расчетах принята 0,2. Атомы в цепочке связаны упругими силами. Начальная относительная энергия столкновения E принималась равной $0,1 \epsilon_D$, $0,5 \epsilon_D$, $5,0 \epsilon_D$. Начальное колебательное возбуждение молекулы фиксируется заданием межмолекулярного расстояния, отличного от равновесного. При расчетах использованы значения начальной колебательной энергии $E_k = 0,22 \epsilon_D$, $0,085 \epsilon_D$, $0,018 \epsilon_D$. В зависимости от величины начальной поступательной и колебательной энергии относительное начальное удаление $x_3(0)$ колеблющейся молекулы от линейной цепочки варьировалось

от 2 до 4, что позволяет учесть фазу и получить осредненные по фазам результаты.

Первоначально невозбужденная молекула создается размещением атомов молекулы на расстоянии полной компенсации сил взаимного притяжения и отталкивания. Такая молекула до начальных энергий $E \sim 0,04 \epsilon_D$ захватывается, затем очень быстро величина теряемой молекулой энергии приближается к значению, соответствующему парному упругому столкновению. Ощутимое приобретение колебательной энергии начинается лишь при $E = 2,5 \epsilon_D$, а диссоциация возможна только при $E \sim 15 \epsilon_D$. Общий вывод, который можно сделать на основе расчетов с первоначально невозбужденной молекулой, сводится к тому, что в диапазоне энергий, представляющем интерес для практики, влияние колебательных степеней свободы молекул на энергообмен может оказаться незначительным, так как возбуждение колебательных степеней свободы не вызывает ощутимой передачи энергии этим степеням и ею можно пренебречь при оценке энергетического баланса для тел, быстро движущихся в сильно разреженной атмосфере.

Если же молекула была первоначально возбуждена, то степень влияния колебательных степеней свободы на энергообмен зависит от начальной колебательной энергии. Из анализа расчетов, выполненных при $E = 4 \epsilon_D$, $E_k = 0,22 \epsilon_D$, можно сделать вывод о влиянии фазы. В зависимости от нее колебательная энергия молекулы может как увеличиваться (вплоть до диссоциации, достигнутой при $\chi_3 = 3,8$), так и уменьшаться. В отношении дополнительного возбуждения колебаний наиболее эффективными являются столкновения в состояниях, соответствующих переходу от сжатия к расширению, наименее эффективными — противоположные.

Анализ зависимостей скоростей атомов молекулы, а также скорости центра масс ее от времени позволяет получить для различных значений начальной колебательной энергии E_k зависимости коэффициента передачи поступательной энергии $\alpha_{e_0} = E'/E$ (E' — значение поступательной энергии после столкновения), коэффициента передачи полной энергии $\alpha_e = (E' + E'_k)/(E + E_k)$ и приобретаемой колебательной энергии ($E'_k - E_k$) от энергии столкновения E .

Коэффициент передачи поступательной энергии находится по скорости движения центра масс молекулы. При наличии внутренних степеней свободы α_{e_0} характеризует обмен импульсом (коэффициент передачи импульса $\alpha_p = \alpha_{e_0}^{1/2}$), од-

нако, как следует из кривых на рис. 39, наличие колебательных степеней свободы мало влияет на обмен импульсом. Практически значения α_e мало отличаются от соответствующих упругому столкновению бесструктурной частицы значений коэффициента передачи поступательной энергии (прямая линия) в широком диапазоне энергий столкновения и начальных колебательных энергий (кривая 1 - столкновение с невозбужденной молекулой; 2 - столкновение с возбужденной молекулой, $E_k = 0,22 \epsilon_D$; 3 - $E_k = 0,085 \epsilon_D$; 4 - $E_k = 0,018 \epsilon_D$).

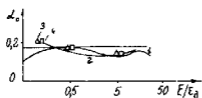


Рис. 39

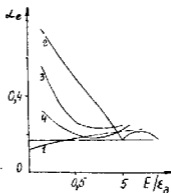


Рис. 40

Из рис. 40 ясно, что начальное колебательное возбуждение будет заметно влиять на величину коэффициента α_e передачи полной энергии, т.е. на количество передаваемой цепочке энергии. Очевидно, это вызвано тем, что начальная величина колебательной энергии сохраняется для столкновений с энергиями, меньшими энергии диссоциации ϵ_D , т.е. обмен колебательной энергией в таком случае затруднен. По мере роста энергии столкновения вероятность возбуждения колебательных степеней свободы возрастает, но вместе с этим относительная доля колебательной энергии в полной энергии уменьшается. В результате коэффициент передачи полной энергии α_e уменьшается и приближается к значению для упругого столкновения бесструктурных частиц. Как видно из рис. 40, где нумерация кривых аналогична описанной выше (рис. 39), в рассматриваемой модели передача энергии во внутренние степени свободы возможна лишь при энергиях порядка нескольких ϵ_D (от 1 до 5). При этом количество энергии, передаваемой телу набегающей частицей, зависит от величины начального возбуждения и уменьшается за счет перехода энергии во внутренние степени свободы. При относительных энергиях столкновения, приводящих к диссоциации ($E \geq 5 \epsilon_D$), коэффициент α_e

близок к значению коэффициента α_r передачи поступательной энергии. Из расчетов следует, что при обтекании тела высокоскоростным потоком разреженного газа возбуждение колебательных степеней свободы будет уменьшать тепловой поток к телу примерно на 10%. Наиболее эффективно это снижение осуществляется за счет тех молекул газа, которые обладают значительным начальным колебательным возбуждением.

Зависимость приобретаемой молекулой при столкновении колебательной энергии от величины начальной энергии пред-

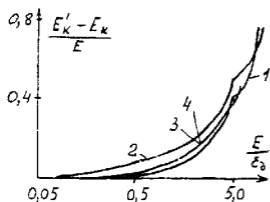


Рис. 41

ставлена на рис. 41. В интервале относительных энергий столкновения примерно до $0,5 \epsilon_0$ при малом начальном возбуждении практически отсутствует зависимость количества приобретаемой при столкновении колебательной энергии от величины начальной энергии. При больших значениях начальной энергии (примерно до $E = 5 \epsilon_0$) количество колебательной энергии, которая передается молекуле, растет, причем эффективность дополнительного возбуждения заметно зависит от величины начального возбуждения (достаточно сравнить кривые 1 - $E_k = 0$ и 2 - $E_k = 0,22 \epsilon_0$). В указанном интервале начальных энергий эффективность дополнительного возбуждения для первоначально возбужденной молекулы выше, чем для невозбужденной молекулы, однако с увеличением начальной энергии величина колебательной энергии, приобретаемой молекулой, может стать меньше, чем для невозбужденной молекулы. Расчеты показывают, что при малых относительных энергиях столкновения ($E \sim 0,1 \epsilon_0$) колебательно возбужденные молекулы теряют очень небольшую часть своей колебательной энергии.

Как следует из анализа расчетных данных, в рассматриваемом, интересном для динамики разреженных газов, диапазоне энергий при столкновении имеет место лишь дополнительное возбуждение, а дезактивация не происходит. Поэтому колебательные степени свободы, как правило, будут лишь уменьшать тепловой поток к телу. Как было отмечено выше, это уменьшение может достигать 10%, что вызывает необходимость учета внутренних степеней свободы при более точном рассмотрении процессов взаимодействия.

В одномерной постановке численное решение задачи взаимодействия можно построить и в случае, когда молекула газа представляет собой плоский жесткий ротор. Если твердое тело заменить одним колеблющимся около положения равновесия с частотой ω атомом, а в качестве внешнего потенциала взять функцию Морзе, то движение рассматриваемой системы осциллятор-ротор будет описываться уравнениями

$$Md^2r_0(\tau)/d\tau^2 = 16\sigma D[\text{ch}(2\sigma r \sin \vartheta) \exp\{-2\sigma[r_0(\tau) + r_1(\tau)]\} - 1/2 \text{ch}(\sigma r \sin \vartheta) \exp\{-\sigma[r_0(\tau) + r_1(\tau)]\}];$$

$$Mr^2 d^2\vartheta/d\tau^2 = -16\sigma r D \cos \vartheta [\text{sh}(2\sigma r \sin \vartheta) \exp\{-2\sigma[r_0(\tau) + r_1(\tau)]\} - 1/2 \text{sh}(\sigma r \sin \vartheta) \exp\{-\sigma[r_0(\tau) + r_1(\tau)]\}];$$

$$md^2r_1(\tau)/d\tau^2 = -m\omega^2 r_1(\tau) + 16\sigma D[\text{ch}(2\sigma r \sin \vartheta) \exp\{-2\sigma[r_0(\tau) + r_1(\tau)]\} - 1/2 \text{ch}(\sigma r \sin \vartheta) \exp\{-\sigma[r_0(\tau) + r_1(\tau)]\}].$$

Смысл обозначений ясен из рис. 42: σ , D - параметры потенциала Морзе, $\omega = k\theta_0/\hbar$, θ_0 - температура Дебая, k - постоянная Больцмана. В начальный момент предполагается, что атом поверхности покоится, молекулы газа имеют по поступательной скорости распределение Максвелла, а энергия вращения удовлетворяет больцмановскому распределению и равна средней поступательной энергии.

Численные расчеты выполнены для пары $N_2 - W$. [76] при следующих значениях параметров: $\sigma = 1,47 \text{ \AA}^{-1}$, $D = 1300 \text{ к}^\circ\text{К}$ (σ и D вычисляются по комбинационному правилу), $\omega = 5,3 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ ($\theta_D = 405^\circ\text{К}$).

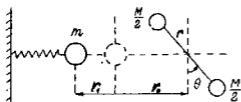


Рис. 42

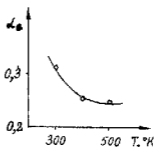


Рис. 43

Зависимость коэффициента аккомодации энергии α_e от температуры газа приведена на рис. 43. В интервале температур от 300°К до 500°К происходит некоторое уменьшение энергообмена. Для этого же интервала температур получается, что обмен вращательной энергией происходит

гораздо более интенсивно, чем обмен поступательной энергией. Например, взаимодействие с осциллятором бесструктурной частицы газа с массой, равной массе N_2 при $300^\circ K$, и теми же самыми параметрами потенциала дает значение коэффициента аккомодации энергии $\alpha_e = 0,11$, что отличается в три раза от вычисленного значения коэффициента аккомодации с учетом вращения молекулы.

Заметим в заключение, что учет только вращательных степеней свободы при вычислении энергообмена (если пренебречь колебательными) оправдан лишь при достаточно низких энергиях взаимодействия.

§ 5. Ненулевые начальные условия в одномерной цепочке

Большинство аналитических, да и численных результатов по взаимодействию частиц газа с одномерной цепочкой относится к случаю первоначально покоящейся цепочки. При довольно точных данных для такой ограниченной постановки задачи естественно возникает необходимость в оценке допускаемых предположений. В связи с этим приобретают большое значение и попытки прямого решения задачи взаимодействия с ненулевыми начальными данными.

Рассмотрим уравнение (3.8) и применим к нему преобразование Лапласа аналогично тому, как это было сделано в § 2 этой главы. Преобразование по Лапласу исходное уравнение представим в виде [68]

$$X(p) = \{px_1(0) + \dot{x}_1(0) + 2[(p^2 + 1)^{1/2} - p]^2 x_2(0)\} / p^2 + \\ + \gamma / 1 + \beta[(p^2 + 1)^{1/2} - p]^2 / 11 - 4p / \{p^2 + \gamma / 1 + \\ + \beta[(p^2 + 1)^{1/2} - p]^2 / 11\} \sum_{n \geq 3} (-1)^n [(p^2 + 1)^{1/2} - p]^{n-1} x_n(0).$$

Интеграл в обратном преобразовании (3.18) можно вычислить по теореме вычетов. Для этого рассмотрим знаменатель в выражении для $X(p)$. Непосредственным вычислением получаем, что корни знаменателя задаются выражением

$$p = \pm \{-\Delta \pm \beta \delta^{1/2} / 2\} / (1 + \beta)^{1/2},$$

где обозначено: $\delta = (\gamma / 4)^2 - \gamma / 4 - \beta / 4$, $\Delta = \beta / 4 + \beta \gamma / 8 + \gamma / 4$. Исследование этого выражения показывает, что вещественные значения p недопустимы, а при $\beta > 4\mu(1 + 2\mu) / (1 + \mu)^2 = \beta_*$ являются чисто мнимыми. [При $\mu = 1$

это соответствует сильному полю отталкивания со стороны решетки, а при малых $\beta (\leq 2/7)$ можно рассматривать и поля отталкивания при $\beta \leq 1$. Если $\beta \leq \beta_*$, то подынтегральное выражение в (3.18) имеет простые полюса в $i[(\Lambda + \beta \delta^{1/2}/2)/(1 + \beta)]^{1/2}$, $-i[(\Lambda - \beta \delta^{1/2}/2)/(1 + \beta)]^{1/2}$ и точки разветвления в $\pm i$.

В комплексной плоскости p построим изображенный на рис. 44 контур Ω_p , ограниченный прямой линией AB при $\tau = \text{const} > 0$, дугами окружности радиуса R_1 с центром в

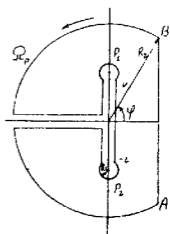


Рис. 44

в начале координат, разрезами вдоль отрицательной вещественной оси и отрезка $(i, -i)$ и дугами радиуса R_2 вокруг точек i и $-i$ мнимой оси. Очевидно, что интервал вдоль AB можно выразить через интеграл по всему контуру Ω_p и части $\Omega - AB$. Подынтегральное выражение стремится к нулю при $|p| \sim \infty$ равномерно относительно полярного угла φ и в точках $\pm i$ ограничено. Учитывая, что при $R_1 \sim \infty$ дуги контура с этим радиусом в правой полуплоскости остаются ограниченными и в левой полуплоскости всюду $\tau > 0$, а при $R_2 \sim \infty$ дуги с радиусом R_2 стремятся к нулю, то исчезают интегралы вдоль всех дуг, а также вдоль разреза по отрицательной вещественной оси. Интеграл вдоль разреза $(i, -i)$ вычисляется на обоих берегах и состоит из четырех слагаемых, в которые переменная p входит в виде $R \exp(-i\varphi)$, где φ принимает значения $-3\pi/2, \pi/2, -\pi/2, 3\pi/2$, а R изменяется в интервале $(0, 1)$.

Интеграл по контуру Ω_p вычисляется по теореме вычетов, так как внутри Ω_p подынтегральная функция всюду аналитическая, за исключением двух полюсов в точках $p_1 = i[(\Lambda + \beta \delta^{1/2}/2)/(1 + \beta)]^{1/2}$, $p_2 = -i[(\Lambda - \beta \delta^{1/2}/2)/(1 + \beta)]^{1/2}$. Поскольку допустима запись $\Phi(p)/\psi(p)$, то при вычислении интеграла возможно представление

$$2\pi i \sum_j \text{выч}[\Phi(p)/\psi(p)]_{p=p_j} = 2\pi i \sum_j [\Phi(p_j)/\psi'(p_j)], \quad j = 1, 2,$$

где $\psi'(p) = 2p - \beta[(p^2 + 1)^{-1/2} - p]^{1/2}/2(p^2 + 1)^{1/2}$, $\Phi(p) = \exp(p\tau)$.

Следует, однако, заметить, что получаемые выражения достаточно громоздки, а результаты представляют интерес,

как указывалось выше, лишь для малых μ . Для произвольных μ представим оригинал $x_1(\tau) = x_1[-(\ln \cos \delta)/\sigma] = X_1(\delta)$ в виде ряда [77]

$$X_1(\delta) = \sum_{v=0}^{\infty} C_v \sin(2v+1)\delta, \quad (3.26)$$

для определения коэффициентов которого имеем соотношения до любого желаемого v :

$$\left. \begin{aligned} C_0 &= 1\sigma X^*(\sigma)/\pi; \\ C_0 + C_1 &= 4^2\sigma X^*(3\sigma)/\pi; \\ 2C_0 + 3C_1 + C_2 &= 4^3\sigma X^*(5\sigma)/\pi, \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (3.27)$$

где δ - новая переменная, которая при изменении τ от 0 до ∞ задается в промежутке $(0, \pi/2)$, σ - произвольное число, большее нуля, выбор которого обусловлен величиной промежутка времени t . Поскольку t имеет порядок времени взаимодействия, τ невелико и σ следует выбирать не слишком малым. В дальнейшем принято $\sigma = 0,4$. Изображение $X^*(\sigma)$ представляется в виде $X(p) - x_1'(0)/p$, оригинал которого при $\tau = 0$ принимает нулевое значение и приведенное выше разложение (3.26) справедливо.

Если определена функция $X_1(\delta)$, то заменой переменной $\delta = \arccos \exp(-\sigma\tau)$ находим искомый оригинал $x_1(\tau)$ в виде ряда. Коэффициенты ряда (3.26) определяются из системы (3.27) в зависимости от параметров взаимодействия μ , β и начальных условий $x_1(0)$, $\dot{x}_1(0)$, $x_n(0)$, $n \geq 2$. Поскольку случай $\beta > 1$ исследован аналитически, при численном решении достаточно ограничиться значениями параметров $\mu \in (0, 1]$, $\beta \in (0, 1]$. Система (3.27) обрывается при $v = 5$, так как коэффициенты C_v при $v > 5$ получаются малыми по сравнению с первыми коэффициентами. Число атомов в цепочке ограничено одиннадцатью.

При фиксированных μ и β C_v можно представить через начальные смещения следующим образом:

$$C_v = A_{1v} x_1(0) + A_{2v} \dot{x}_1(0) + A_{3v} x_2(0) + \dots \\ \dots + A_{12v} x_{11}(0), \quad v=0, 1, \dots, 5. \quad (3.28)$$

Далее при каждом фиксированном $\delta = \delta_0$ имеем

$$X_1(\delta_0) = \alpha_1^{\delta_0} x_1(0) + \alpha_2^{\delta_0} \dot{x}_1(0) + \alpha_3^{\delta_0} x_2(0) + \dots + \alpha_{12}^{\delta_0} x_{11}(0). \quad (3.29)$$

Коэффициенты $A_{1\nu}, \dots, A_{12\nu}$ непосредственно вычисляются, и по их величине можно судить о влиянии отдаленных атомов цепочки на процесс столкновения. После этого можно построить зависимость $X_1(\delta)$ при $\delta \in (0, \pi/2)$ (или $x_1(\tau)$ при $\tau \in (0, \infty)$) для любых начальных смещений, так как все коэффициенты $\alpha_{1\nu}, \dots, \alpha_{12\nu}$ определяются.

Скорость набегающей частицы в лабораторной системе координат $x_0(\tau) = 2\dot{\gamma}_0(\tau)$ через относительное смещение $x_1(\tau)$ задана (3.15), а коэффициент аккомодации энергии α_e определяется (3.17), где точка отключения потенциала при обратном движении газовой частицы от решетки соответствует точке первого пересечения графика функции $x_1(\tau)/x_1(0)$ с прямой, имеющей ординату, равную единице. При фиксированных μ и β из промежутков, приведенных выше, вычисляются коэффициенты $A_{1\nu}, \dots, A_{12\nu}$, $\nu = 0, 1, \dots, 5$, и $\alpha_{1\nu}, \dots, \alpha_{12\nu}$, $\delta_0 \in (0, \pi/2)$; после задания начальных условий в виде $\dot{x}_1(0)/x_1(0)$ и $x_n(0)/x_1(0)$, $n \geq 0$, определяются время взаимодействия τ_f и коэффициент аккомодации α_e . На основе результатов вычислений можно сделать следующие выводы.

Коэффициенты $A_{n\nu}$ ($n = 1, 2, \dots, 12$; $\nu = 0, 1, \dots, 5$) в выражении (3.41) резко убывают с ростом n , т.е. с ростом числа атомов в решетке (табл. 8). Такое же убывание

Таблица 8

n	$\mu = 0,1; \beta = 0,1$		$\mu = 0,1; \beta = 1,0$		$\mu = 0,1; \beta = 0,3$		$\mu = 0,5; \beta = 0,3$	
	$\nu = 0$	5	0	5	0	5	0	5
1	-0,8169	-0,0429	-1,2058	0,2628	-1,0734	-0,2118	-0,7875	-0,0183
2	1,1407	0,3085	0,1684	-0,0637	0,4996	-0,1043	1,2144	0,3652
3	1,0488	0,3054	0,1544	0,0299	0,4580	0,2872	1,1133	0,3055
4	0,8366	0,5731	0,1235	-0,1819	0,3604	0,0912	0,8908	0,8309
5	0,5661	0,4382	0,0836	0,0030	0,2481	0,2633	0,6030	0,4572
6	0,3835	0,1934	0,0568	0,0555	0,1680	0,1832	0,4082	0,1936
7	0,2596	0,0248	0,0383	0,0376	0,1137	0,0753	0,2764	0,0186
8	0,1758	-0,0481	0,0258	0,0139	0,0770	0,2672	0,1871	-0,0564
9	0,1190	0,0683	0,0176	0,0006	0,0521	0,0783	0,1267	-0,0725
10	0,0806	-0,0586	0,0119	-0,0004	0,0353	-0,0200	0,0858	-0,0642
11	0,0545	-0,0465	0,0080	-0,0004	0,0239	-0,0179	0,0581	-0,0498
12	0,0389	-0,0339	0,0054	-0,0004	0,0162	-0,0131	0,0383	-0,0362

имеет место и для коэффициентов α_n в (3.29). Это дает возможность сделать заключение, что с ростом n влияние начального возмущения от отдаленных атомов решетки сильно уменьшается. Сравнение коэффициентов для различных β и фиксированных μ показывает, что при сильном потенциале взаимодействия между атомом газа и решет-

кой гораздо меньшее число атомов решетки оказывает влияние на акт взаимодействия, чем при малых β . С другой стороны, чем больше μ (при данном β), тем большее число атомов в решетке необходимо учитывать при описании столкновения. Практически же колебания атомов решетки с номером $n > 10$ уже не оказывают влияния на относительное смещение атома газа от первого атома в цепочке.

При вычислениях относительные смещения всех атомов в начальный момент принимались равными, а скорость убегающего атома газа в относительных единицах меняется от 0,1 до 10. Продолжительность взаимодействия τ_f является функцией μ , β и начальных условий. Основным фактором, влияющим на τ_f , является начальная скорость, с увеличением которой независимо от μ и β сокращается τ_f . Однако при больших β и малых μ величина τ_f также уменьшается.

Характерной особенностью взаимодействия атома газа с колеблющейся вначале решеткой является наличие временного захвата атома газа с последующим испусканием после двух-трех совместных с решеткой колебаний. Относительное смещение атома газа от первого атома решетки как функции τ нанесено на рис. 45.

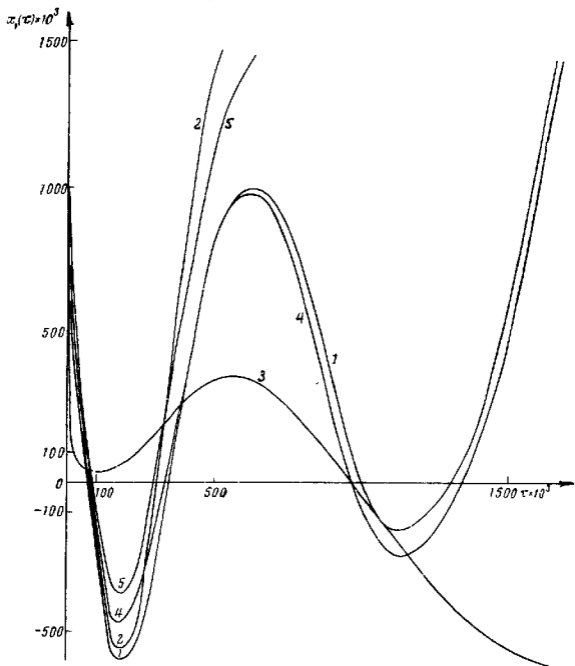
Некоторые числовые значения коэффициентов аккомодации для нескольких конкретных параметров столкновения и начальных условий приведены в табл. 9. Из сравнения различных значений коэффициента аккомодации проявляется зависимость α_e от β в сторону увеличения с ростом β , что было отмечено также в § 2 третьей главы, а с уменьшением μ при данном β коэффициент аккомодации α_e уменьшается.

Таблица 9

μ	β	$\dot{x}_1(0)/x_1(0)$	τ_f	α_e	μ	β	$\dot{x}_1(0)/x_1(0)$	τ_f	α_e
0,1	0,1	0,1	1,834	0,9541	0,5	0,5	1,0	1,364	0,4535
0,1	0,1	1,0	0,438	0,0185	0,5	0,5	3,0	0,338	0,0150
0,1	0,1	3,0	0,358	0,0113	0,5	0,5	10,0	0,242	0,0101
0,1	1,0	1,0	∞	1,0000	1,0	0,1	0,1	1,050	0,1498
0,1	1,0	3,0	0,410	0,3292	1,0	0,1	1,0	0,689	0,0146
0,1	1,0	10,0	0,104	0,0329	1,0	0,1	3,0	0,338	0,0028
0,3	0,5	0,1	1,818	0,3787	1,0	1,0	0,1	1,830	0,9985
0,3	0,5	1,0	0,476	0,0812	1,0	1,0	1,0	0,480	0,0412
0,3	0,5	3,0	0,348	0,0348	1,0	1,0	3,0	0,337	0,0187
0,5	0,5	0,1	1,610	0,9802					

В целом замечаем, что основное качественное отличие взаимодействия атома газа с колеблющейся решеткой от

взаимодействия с решеткой, покоящейся при $\tau = 0$, заключается в возможности "отражения с захватом", т.е. захват атома газа после первого колебания еще не означает пол-



№ кривых	1	2	3	4	5
μ	0,1	0,1	0,1	0,5	1,0
β	0,1	0,1	1,0	0,5	1,0
$x_1(0)/x_{11}(0)$	0,1	1,0	1,0	0,1	1,0

Рис. 45

ной аккомодации, а возможно последующее испускание атома. Энергетические потери при этом значительные и значения α_e близки к единице.

Коэффициенты аккомодации, вычисленные для случаев, когда происходит отражение без захвата, т.е. после первого колебания, имеют значения меньшие, чем при тех же параметрах столкновения, но с покоящейся вначале решеткой. Очевидно, это объясняется тем, что колеблющаяся решетка отдает часть своей энергии отлетающему атому газа, тем самым уменьшая аккомодацию в течение первого колебания и вызывая отражение после временного захвата.

Замена фиксированного начального положения атомов в решетке и условия равенства их начальных скоростей некоторыми распределениями дает возможность провести большую серию расчетов и получить путем метода статистических испытаний средние характеристики взаимодействия [30].

Отнесем все смещения к $a_1/2$, где a_1 - шаг решетки. Поскольку максимальная амплитуда узла решетки не превышает $a_1/2$, то все относительные смещения атомов цепочки будут заключены в интервале $\{-1, \dots, 0, \dots, 1\}$. Вследствие того что модель с упругими силами взаимодействия в решетке пригодна лишь для малых смещений, этот интервал в начальных условиях будет уменьшен на порядок. З относительных величин промежутков изменения скоростей атомов решетки будет заключен в таком же интервале.

Предположим, что взаимодействие первого атома цепочки с атомом газа осуществляется согласно закону Леннарда-Джонса. Тогда, используя введенные ранее параметры столкновения ν , l , ϵ_β , начальные условия для системы уравнений (3.25) запишем в виде

$$\left. \begin{aligned} x_0(0) &= (l\epsilon_\beta/\mu)^{1/2}; & x_1(0) &= 1 - \{n\}; \\ x_{2n}(0) &= \{n-1\}, & (n \geq 1); \\ x_{2n+1}(0) &= \{n\} - \{n+1\}, & (n \geq 1), \end{aligned} \right\} \quad (3.30)$$

где $\{n\}$ - набор n равномерно распределенных случайных чисел на интервале $[-0,1; 0,1]$.

При фиксированном числе n система уравнений (3.25) с начальными условиями (3.30) решается на ЭВМ. В приведенной выше работе расчеты были проведены для n до 20 и $\mu = 0,1 \div 0,8$, $l = 10 \div 500$, $\epsilon_\beta = 0,05 \div 0,0005$ при различных наборах начальных условий.

Кривые скоростей $x_0(\tau)$ атома газа для двух значений n (6 и 10) приведены, соответственно, на рис. 46 и 47. Вычисления показывают, что длина цепочки, начиная с шес-

того-седьмого атома, уже слабо влияет на передаваемые импульс и энергию. Практически не меняется и время взаимодействия, лишь качественная картина колебаний возму-

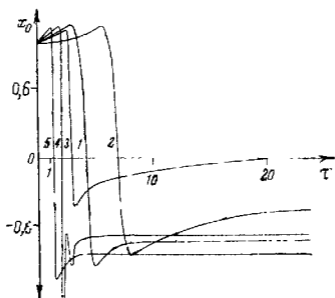


Рис. 46

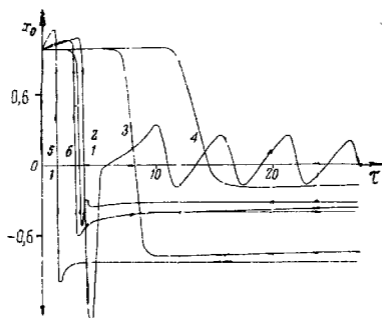


Рис. 47

щенной цепочки (и совместно с нею атома газа, если произошел захват) различна при разной длине ее, при этом дальние атомы возмущаются слабо. Коэффициенты аккомодации нормального импульса α_n и энергии α_e для некоторых параметров взаимодействия приведены в табл. 10.

Сравнение полученных значений коэффициентов с приведенными выше результатами, где не производилось осреднения, показывает, что эффект наличия начальных возмущений сохраняется независимо от длины цепочки, а коэффициенты обмена при различных начальных условиях в основном близки к средним значениям. Длина цепочки оказывает влияние на обмен лишь при малых энергиях взаимодействия, а для практически интересного диапазона скоростей атомов газа с большой степенью точности можно ограничиться учетом пяти-шести атомов в линейной модели.

Таблица 10

i	μ	$\epsilon \beta$	n = 6			n = 10		
			α_n	α_e	Номера кривых на рис. 46	α_n	α_e	Номера кривых на рис. 47
10	0,1	0,005	0,170	0,310	5	0,169	0,309	5
10	0,3	0,005	0,334	0,556	4	0,329	0,550	-
10	0,5	0,005	0,608	0,846	-	0,677	0,887	-
10	0,9	0,005	0,910	0,992	3	1,000	1,000	1
10	0,1	0,05	0,288	0,493	1	0,273	0,472	-
10	0,3	0,05	0,580	0,723	2	0,591	0,832	-
10	0,9	0,05	0,966	0,999	-	0,926	0,995	-
100	0,9	0,05	0,899	0,990	-	0,899	0,989	-
100	0,1	0,005	0,088	0,165	-	0,084	0,161	4
100	0,5	0,005	0,691	0,905	-	0,680	0,898	2
100	0,1	0,0005	0,052	0,100	-	0,052	0,101	-
100	0,3	0,0005	0,240	0,422	-	0,246	0,431	-
100	0,5	0,0005	0,535	0,784	-	0,530	0,778	-
100	0,9	0,0005	0,870	0,983	-	0,854	0,979	-
500	0,5	0,005	0,590	0,830	-	0,592	0,834	3
500	0,5	0,0005	0,535	0,785	-	0,537	0,786	-

Если легкие частицы газа главным образом отражаются с малыми энергопотерями, то при взаимодействии тяжелых атомов коэффициенты аккомодации нормального импульса α_n и энергии α_e близки к единице, а при малых энергиях возможен захват атома газа. В последнем случае атом газа может совершать колебательные движения вблизи поверхности достаточно долго (кривая 1, рис. 47) или же захватываться сразу после первого колебания (кривая 3, рис. 46).

§ 6. Другие методы решения при заданном начальном распределении

Вместо численного преобразования Лапласа, применявшегося выше, или прямого численного интегрирования системы уравнений движения решение задачи взаимодействия частицы с линейной полубесконечной цепочкой атомов в гармоническом приближении может быть также получено путем численного интегрирования уравнения (3.8). Кроме того, если атомы цепочки до взаимодействия совершали установившиеся гармонические колебания с частотой ω , то интегрирование интегродифференциального уравнения (3.8) сводится к решению конечной системы обыкновенных дифференциальных уравнений [71]. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Вследствие ограниченности амплитуд будем всегда иметь $\omega < 2(\kappa/m)^{1/2} = \omega_0$, а так как цепочка атомов полубесконечна, спектр частот ее будет непрерывным. При свободных колебаниях цепочки с частотой ω получаем

$$\left. \begin{aligned} x_{2n+1}(\tau) &= 2A \sin n \vartheta_\omega \operatorname{tg}(\vartheta_\omega/2) \sin[\tau \sin(\vartheta_\omega/2) + \varphi]; \\ x_{2n}(\tau) &= 2A \cos[(2n-1)\vartheta_\omega/2] \operatorname{tg}(\vartheta_\omega/2) \cos[\tau \sin(\vartheta_\omega/2) + \varphi], \end{aligned} \right\} (3.31)$$

n=1,2,3,...,

где A - амплитуда колебания первого атома, φ - фаза ($r_1(t) = A \sin(\omega t + \varphi)$), $\vartheta_\omega = 2 \arcsin(\omega/\omega_0)$. При $\tau = 0$ соотношения (3.31) представляют собой относительные начальные смещения и скорости атомов цепочки. После подстановки (3.31) в (3.8) и несложных преобразований, включающих понижение порядка исходного уравнения, будем иметь

$$\begin{aligned} dx_1/d\tau &= x_0(0)/2 - A \sin(\vartheta_\omega/2) \cos[\tau \sin(\vartheta_\omega/2) + \varphi] - \\ &\quad - (\beta/2) \int_0^\tau [1/2\mu + J_1(\tau-s)/(\tau-s)] x_1(s) ds. \end{aligned} \quad (3.32)$$

При решении уравнения (3.32) $x_0(0)$ и $x_1(0)$ предполагаются заданными.

Обозначим $\alpha_b^2 = E_s/\varepsilon$, где ε - глубина потенциальной ямы, а $E_s = (\kappa A^2/2) \operatorname{tg}^2(\vartheta_\omega/2)$ - средняя кинетическая энергия, приходящаяся на один атом цепочки. Кроме того, $x_0(0)/x_1(0) = -(E\beta/\varepsilon\mu)^{1/2}$, где E - начальная энергия набегающей частицы. Применяя преобразование Лапласа при решении уравнения (3.32), получаем

$$x_1(\tau)/x_1(0) = 2\psi_1''(\tau) - (E\beta/\epsilon\mu)^{1/2} \psi_1'(\tau) - 2\alpha_\epsilon \beta^{1/2} \cos(\vartheta_\omega/2) \psi_1''(\tau). \quad (3.33)$$

Выражение (3.33) содержит неизвестные функции $\psi(\tau)$ и $\psi_1(\tau)$, которые своим происхождением обязаны преобразованию Лапласа и являются решением следующей системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \mu(1-\beta)\psi_1''''(\tau) + \beta[2 - (\mu+1)\beta]\psi_1''(\tau) + \\ + \beta^2\psi_1(\tau)/\mu = \beta/2 - \beta\mu J_1(\tau)/\tau; \end{aligned}$$

$$\psi_2'(\tau) = \psi_3(\tau) \sin(\vartheta_\omega/2) + \psi_1(\tau);$$

$$\psi_3'(\tau) = -\psi_2(\tau) \sin(\vartheta_\omega/2);$$

$$\psi(\tau) = \psi_2(\tau) \cos \varphi + \psi_3(\tau) \sin \varphi;$$

$$\psi_1(0) = \psi_1'(0) = \psi_1''(0) = \psi_2(0) = \psi_3(0) = 0, \quad \psi_1'' = 1/2.$$

Скорость набегающей частицы $x_0(\tau)$, время отключения τ_f и коэффициент аккомодации энергии α_ϵ теперь могут быть вычислены обычным образом.

Из (3.33) нетрудно видеть, что время взаимодействия всегда остается конечным (в том числе и при $E/\epsilon \rightarrow \infty$). При $E/\epsilon \rightarrow \infty$ имеем, что $x_0(\tau_f)/x_0(0) \rightarrow 1 - \beta\psi_1(\tau_f)/2\mu$, а $\alpha_\epsilon \rightarrow \beta\psi_1(\tau_f) [1 - \beta\psi_1(\tau_f)/4\mu] / \mu$. С увеличением частоты колебаний атомов в цепочке при фиксированной энергии, т.е. при $\beta > \pi$, выражение (3.33) принимает форму, соответствующую взаимодействию с неподвижной решеткой.

В случае, если начальное распределение для величин $x_n(0)$, $n = 0, 1, 2, \dots$, задано в виде некоторой функции, например максвелловской или какой-либо иной, то в гармоническом приближении для одномерной цепочки можно получить уравнение, которое описывает движение системы в течение столкновения. Из этого уравнения получается вероятность нахождения системы в данный момент времени в данном состоянии, а через эту функцию вычисляются все физические параметры взаимодействия (коэффициент аккомодации энергии, скорость десорбции, коэффициент испарения и др.).

Пусть начальное распределение задано функцией [69, 70]

$$f[x_n(0)] = (2\pi kT/\kappa)^{1/2} \exp[-\kappa x_n^2(0)/2kT], \quad (3.34)$$

Решение уравнения (3.8) для относительного смещения $x_1(\tau)$ может быть представлено через абсолютную скорость атома газа

$$\dot{x}_1(\tau) = 4\dot{r}_0(0)X_1(\tau) + 4x_1(0)\dot{X}_1(\tau) + \sum_{n \geq 2}^{\infty} (-1)^{n+1} x_n(0)X_n(\tau). \quad (3.35)$$

Путем некоторых манипуляций с уравнениями для $x_n(\tau)$ можно получить

$$\begin{aligned} \dot{r}_0(\tau) = & -(\beta/2\mu) 4\dot{r}_0(0) \int_0^{\tau} x_1(\tau) d\tau + 4x_1(0)X_1(\tau) + \\ & + \sum_{n \geq 2}^{\infty} (-1)^{n+1} x_n(0) \int_0^{\tau} X_n(\tau) d\tau + \dot{r}_0(0). \end{aligned} \quad (3.36)$$

Здесь точка над функцией обозначает дифференцирование по τ , кроме того, обозначено

$$X_1(\tau) = \sum_{j=0}^{\infty} a_{2j+1} J_{2j+1}(\tau);$$

$$X_n(\tau) = 2 \sum_{j=0}^{\infty} a_{2j+1} [J_{n+2j-1}(\tau) - J_{n+2j+1}(\tau)],$$

где коэффициенты a_{2j+1} определяются соотношениями (3.12).

Из уравнений (3.35) и (3.36) совместно с начальным распределением (3.34) можно определить $p(x_1, \dot{x}_1, \dot{r}_0, \tau, x_1(0), \dot{r}_0(0))$ - вероятность совместного распределения в момент τ величин $x_1, \dot{x}_1, \dot{r}_0$, имея начальные распределения $x_1(0), \dot{r}_0(0)$.

Используя выражения для функции распределения $p(x_1, \dot{x}_1, \dot{r}_0, \tau, x_1(0), \dot{r}_0(0))$, можно получить в любой момент времени выражения для средней кинетической энергии газовой частицы, средней кинетической энергии системы атом газа - первый атом цепочки, найти распределение по скоростям частиц, попадающих в газовую фазу, скорость десорбции и другие величины, а через них вычислить коэффициент аккомодации энергии.

Заметим, однако, что сложные аналитические выкладки, которые здесь подробно не приводятся, тем не менее не освобождают нас от численных расчетов. В связи с этим результаты этого параграфа имеют скорее методическое

значение. Используя изложенную здесь методику, можно рассматривать задачу взаимодействия с линейной цепочкой и при других начальных распределениях.

§ 7. Модели с пространственными решетками

В постановке задачи взаимодействия с пространственными (двумерными или трехмерными) кристаллическими решетками содержится большее по сравнению с одномерной моделью количество параметров и переменных, что усложняет математическое описание явления и технику вычислений. Поэтому естественным является создание моделей, которые, в какой-то мере учитывая пространственные эффекты, в существе своем еще остаются одномерными. Общим свойством таких моделей является то, что столкновение в них считается лобовым, а газовая частица взаимодействует только с одним атомом решетки.

Рассмотрим нормальное к поверхности падение атома на твердое тело, которое представим в виде многомерной полубесконечной простой кубической решетки, и найдем смещения атомов такой решетки от элементарного возмущения, получаемого в процессе взаимодействия одним из поверхностных атомов [78]. Будем задавать координаты атомов решетки в виде $x_j = a_1 N_j$, где a_1 — шаг решетки, $N_j = 0, 1, \dots, \infty$, $j = 1, 2, \dots, n$, и n — размерность решетки. Если ввести n -мерные векторы \vec{x} , \vec{N} , то координаты атомов решетки будут определяться из соотношения $\vec{x} = a_1 \vec{N}$.

Предположим, что до приложения силы к решетке каждый атом ее покоится в положении равновесия. Атому, к которому приложена возмущающая сила, присвоим номер $\vec{0}$ и совместим с ним начало системы координат. Начальные условия для системы уравнений, описывающих движение, заданы следующим образом:

$$\vec{x}(\vec{N}, 0) = 0, \quad \dot{\vec{x}}(\vec{N}, 0) = v_{\vec{0}} \vec{x}_1,$$

где $\vec{x}(\vec{N}, t)$ — смещение атома за время t , $v_{\vec{0}}$ — начальная скорость атома $\vec{0}$, \vec{x}_j — единичный вектор в j -направлении (направление \vec{x}_1 выбрано нормально к поверхности).

Введем в рассмотрение наряду с полубесконечной решеткой также бесконечную решетку, т.е. предположим, что

$N_j = -\infty, \dots, -1, 0, 1, \dots, \infty$. Очевидно, что движения этих решеток совпадут, если при всех N_2, N_3, \dots, N_n, t выполнено условие

$$\vec{x}(0, N_2, N_3, \dots, N_n, t) = \vec{x}(-1, N_2, N_3, \dots, N_n, t). \quad (3.37)$$

Пусть бесконечная решетка также покоится. В момент $t = 0$ придадим возмущение атому с номером \vec{M} . Смещение атома с номером \vec{N} вследствие такого возмущения в момент времени t обозначим через $\vec{y}(\vec{M}; \vec{N}, t)$. Из свойств смещений следует, что для любого вектора \vec{L} справедливо соотношение

$$\vec{y}(\vec{M}; \vec{N}, t) = \vec{y}(\vec{M} + \vec{L}; \vec{N} + \vec{L}, t).$$

Кроме того, из свойств симметрии решетки следует, что

$$\vec{y}(\vec{M}; \vec{N}, t) = \vec{y}(\vec{M}; \vec{N} - 2 \sum_i (\vec{N} - \vec{M})_i \vec{x}_i, t), \quad (3.38)$$

где сумма вычисляется по каждому из n независимых направлений решетки, которых в n -мерной решетке $2n - 1$.

Смещение атома \vec{N} , обусловленное возмущениями, которые приложены к атомам \vec{M} и $\vec{M} - (2M_1 + 1)\vec{x}_1$, обозначим через $\vec{x}(\vec{M}; \vec{N}, t)$. Из свойства суперпозиции смещений следует

$$\vec{x}(\vec{M}; \vec{N}, t) = \vec{y}(\vec{M}; \vec{N}, t) + \vec{y}(\vec{M} - (2M_1 + 1)\vec{x}_1; \vec{N}, t). \quad (3.39)$$

Записав это соотношение при $N_1 = 0$ и $N_1 = -1$ и используя свойство (3.38), получаем в рассматриваемых случаях равенство правых частей в (3.39). Отсюда сразу следует выполнение условия (3.37). Значит, чтобы найти смещение полубесконечной (первоначально покоящейся) решетки от возмущения атома \vec{M} , достаточно рассматривать возмущения атомов \vec{M} и $\vec{M} - (2M_1 + 1)\vec{x}_1$ бесконечной решетки. Возмущения обоих атомов должны быть одинаково направлены.

Таким образом, соотношение

$$\vec{x}(\vec{M}; \vec{N}, t) = \vec{y}(\vec{M}; \vec{N}, t) + \vec{y}(\vec{M}; \vec{N} + (2M_1 + 1)\vec{x}_1, t)$$

выражает правило вычисления смещений \vec{x} полубесконечной решетки через смещения \vec{y} бесконечной решетки.

Воздействие на атом кристаллической решетки некоторой зависящей от времени силы $F(t)$ может быть также сведено к рассмотрению движения решетки, которое она получает, если этот атом имеет начальную скорость v, \vec{x}_1 .

Чтобы это показать, рассмотрим движение n -мерной бесконечной решетки, на начальный атом которого действует сила $F(t)$. Уравнения движения в направлении \vec{x}_1 будут

$$m \ddot{x}_1(\vec{N}, t) = \sum_{j=1}^n \kappa_{1j} [x_1(\vec{N} - \vec{x}_j, t) - 2x_1(\vec{N}, t) + x_1(\vec{N} + \vec{x}_j, t)] + F(t). \quad (3.40)$$

Предположим, что упругие постоянные κ_{1j} равны некоторому значению κ , и введем

$$\tau = 2(\kappa/m)^{1/2} t = 2\omega_0 t; \quad f(\tau) = F(t)/\kappa,$$

после чего (3.40) переписется (индекс 1 опускаем)

$$4 \ddot{x}(\vec{N}, \tau) = \sum_{j=1}^n [x(\vec{N} - \vec{x}_j, \tau) + x(\vec{N} + \vec{x}_j, \tau)] - 2nx(\vec{N}, \tau) + f(\tau). \quad (3.41)$$

Определим преобразование Фурье

$$G(\vec{\rho}, \tau) = \sum_N \exp(i\vec{N} \cdot \vec{\rho}) x(\vec{N}, \tau), \quad (3.42)$$

обратное преобразование которого следующее:

$$x(\vec{N}, \tau) = (2\pi)^{-n} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \exp(-i\vec{N}\vec{\rho}) G(\vec{\rho}, \tau) d\vec{\rho}. \quad (3.43)$$

Применив преобразование (3.42) к уравнению (3.41), получим

$$\ddot{G}(\vec{\rho}, \tau) + \sum_{j=1}^n \sin^2(\rho_j/2) G(\vec{\rho}, \tau) = f(\tau)/4. \quad (3.44)$$

При начальных условиях

$$x(\vec{N}, 0) = \dot{x}(\vec{N}, 0) = 0,$$

уравнение (3.44) преобразуем по Лапласу:

$$G^*(\vec{\rho}, p) = f^*(p)/4[p^2 + \omega^2(\vec{\rho})],$$

где спектральная частота $\omega(\vec{\rho})$ задается выражением

$$\omega^2(\vec{\rho}) = \sum_{j=1}^n \sin^2(\rho_j/2) = \left(n - \sum_{j=1}^n \cos \rho_j \right) / 2.$$

Для уравнения (3.43) будем иметь

$$x^*(\vec{N}, p) = [f^*(p)/4(2\pi)^n] \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} [\cos(\vec{N} \cdot \vec{\rho}) / (p^2 + \omega^2(\vec{\rho}))] d\vec{\rho}. \quad (3.45)$$

Обозначим через $\chi_n(\vec{N}, \tau)$ смещение атома \vec{N} бесконечной n -мерной решетки при единичной начальной скорости атома $\vec{0}$ ($v_0 = 1$). Начальные условия теперь переписываются

$$x(\vec{N}, 0) = 0; \quad \dot{x}(\vec{N}, 0) = \vec{x}_1,$$

и из вывода (3.45) получаем

$$\chi_n^*(\vec{N}, p) = (2\pi)^{-n} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \cos(\vec{N} \cdot \vec{\rho}) / [p^2 + \omega^2(\vec{\rho})] d\vec{\rho}. \quad (3.46)$$

Применяя теорему о свертке к преобразованию Лапласа, будем иметь

$$x(\vec{N}, \tau) = (1/4) \int_0^{\tau} f(\tau - t) \chi_n(\vec{N}, t) dt, \quad (3.47)$$

где χ_n определяется из (3.46) обратным преобразованием

$$\chi_n(\vec{N}, \tau) = (2\pi)^{-n} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \cos(\vec{N} \cdot \vec{\rho}) \{ \sin[\tau\omega(\vec{\rho})] / \omega(\vec{\rho}) \} d\vec{\rho}. \quad (3.48)$$

Таким образом, определение $x(\vec{N}, t)$ свелось к определению $\chi_n(\vec{N}, t)$. Поскольку в дальнейшем будет рассматриваться полубесконечная решетка, нас интересует только движение атомов $\vec{0}$ и $\vec{0} + \vec{x}_1$. В связи с этим обозначим

$$\left. \begin{aligned} \chi_{0n} &= \chi_n(\vec{0}, \tau); \\ \chi_{1n} &= \chi_n(\vec{0} + \vec{x}_1, \tau). \end{aligned} \right\} \quad (3.49)$$

Смещение атома поверхности n -мерной полубесконечной решетки, обусловленное единичной нормалью к поверхности начальной скоростью этого атома, складывается из (3.49)

$$X_n(\tau) = \chi_{0n}(\tau) + \chi_{1n}(\tau),$$

а смещение от воздействия силы $f(\tau)$, как следует из (3.47), будет

$$Y_n(\tau) = (1/4) \int_0^{\tau} f(\tau - t) X_n(t) dt. \quad (3.50)$$

Из (3.48) следует

$$\chi_{0n}(\tau) = (2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \{\sin[\tau\omega(\vec{\rho})]/\omega(\vec{\rho})\} d\vec{\rho};$$

$$\chi_{1n}(\tau) = (2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \cos \rho_1 \{\sin[\tau\omega(\vec{\rho})]/\omega(\vec{\rho})\} d\vec{\rho},$$

откуда

$$\dot{\chi}_{0n}(\tau) = (2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \cos[\tau\omega(\vec{\rho})] d\vec{\rho};$$

$$\dot{\chi}_{1n}(\tau) = (2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \cos \rho_1 \cos[\tau\omega(\vec{\rho})] d\vec{\rho},$$

после чего получаем выражения для $X_n(\tau)$ и $\dot{X}_n(\tau)$ для любого значения n .

При $n = 1$ имеем одномерную цепочку и результат совпадает с уже имеющимся. Для двумерной решетки интеграл

$$X_2(\tau) = 2(2\pi)^{-2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2(\rho_1/2) \cos[\tau\omega(\rho_1, \rho_2)] d\rho_1 d\rho_2$$

может быть получен в виде ряда, если предварительно разложить в ряд

$$\cos(\tau\omega) = \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \{\omega^{2l}/(2l)!\} \tau^{2l}.$$

Почленным интегрированием ряда для $\dot{X}_2(\tau)$ получаем $X_2(\tau)$. В виде ряда представляется решение $X_3(\tau)$ также для $n = 3$.

Теперь нетрудно получить уравнение для относительного смещения начального атома решетки и падающего на него "в лоб" по нормали к поверхности атома газа в n -мерном случае. Решетка покоится при $\tau = 0$.

Положим, что $Y_n(\tau)$ - смещение из положения равновесия атома $\vec{0}$, $R_n(\tau)$ - расстояние атома газа от начального в положении равновесия, $x_n(\tau) = Y_n(\tau) - R_n(\tau)$ - относительное смещение, $f(\tau) = -\partial V[x_n(\tau)]/\kappa \partial x_n(\tau)$ - приведенная сила взаимодействия, где $V[x_n(\tau)]$ - потенциальная функция. Из (3.50) имеем

$$\dot{Y}_n(\tau) = (1/4) \int_0^{\tau} \dot{X}_n(t) f(\tau-t) dt;$$

$$\ddot{Y}_n(\tau) = (1/4) \left[f(\tau) + \int_0^{\tau} \ddot{X}_n(t) f(\tau-t) dt \right]. \quad (3.51)$$

Движение атома газа задано уравнением

$$\ddot{R}_n(\tau) = -f(\tau)/4\mu. \quad (3.52)$$

Объединяя (3.51) и (3.52), получаем окончательное уравнение для относительного смещения $X_n(\tau)$

$$\ddot{x}_n(\tau) = (1+\mu)f(\tau)/4\mu + (1/4) \int_0^{\tau} \ddot{X}_n(t) f(\tau-t) dt. \quad (3.53)$$

В общем случае уравнение (3.53) решается только численно. Вычисление коэффициента аккомодации энергии при произвольном n аналогично одномерному случаю. Что размерность рассматриваемой решетки влияет на числовые значения коэффициента аккомодации, видно из табл. 11, где приведены результаты расчетов α_e для модели твердых сфер при $n = 1, 2, 3$ и $\mu = 0,84$ и $1,0$.

Таблица 11

$\mu \backslash n$	1	2	3
0,84	0,99	0,91	0,87
1,00	1,00	0,96	0,59

Не вызывает особых затруднений несколько более точное рассмотрение динамики решетки, если отказаться от предположения, что все упругие постоянные в решетке равны между собой. Например, можно предположить, что

$$\kappa_{ij} = \begin{cases} \kappa, & i = j; \\ \kappa' \kappa, & i \neq j, \end{cases}$$

где $\kappa' < 1$. В расчетах иногда используется значение $\kappa' = 0,3$ [79]. Правда, такое предположение все еще не позволяет полностью описать динамику решетки в гармоническом приближении (как известно, кубические кристаллы имеют три различные упругие постоянные). Тем не менее для изучения взаимодействия быстрых газовых частиц с поверхностью нет необходимости в таком детальном описании динамики решетки, так как за время столкновения не успевает произойти существенное перераспределение энергии внутри кристалла. Гораздо более важным являются эффекты пространственности решетки, что сказывается как на

динамике решетки, так и в обмене энергией. Например, для объемной решетки критическая энергия захвата больше, чем для линейной цепочки.

§ 8. Влияние на взаимодействие поверхностных примесей

Почти во всех теоретических работах предполагается, что взаимодействие атома газа происходит с идеальным кристаллом и чистой поверхностью. Это предположение облегчает решение задачи, однако, как и любая идеализация, является приближением, поскольку чистые поверхности практически не встречаются. Рассмотрение кинетики адсорбционного слоя представляет собой достаточно сложную и пока неразрешенную задачу, поэтому естественно стремление наиболее простым способом выяснять, как влияет на энергетику поверхностных столкновений присутствие одиночных инородных атомов, адсорбированных на поверхности или расположенных внутри решетки вблизи поверхности. Постановка задачи достаточно проста: при рассмотрении одиночных актов столкновений предполагается, что один атом (или несколько) в решетке имеет массу, отличную от остальных, равно как и силовые функции связи со своими соседями.

В одномерной постановке такая задача может быть рассмотрена методами § 2 третьей главы. Изменением упругой постоянной потенциала или массы одного из атомов цепочки можно "создавать" примесь либо на поверхности, либо внутри кристалла [80].

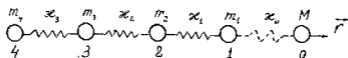


Рис. 48

Модель столкновения атома газа с линейной полубесконечной цепочкой атомов, имеющих массы m_1, m_2, m_3, \dots , показана на рис. 48. Атом газа имеет массу M . Все взаимодействующие атомы связаны со своими соседями гармоническими силами. Упругая постоянная x_i гармонического потенциала характеризует взаимодействие между i -й и $(i + 1)$ -й частицами. Потенциал, действующий между атомом газа и первым атомом цепочки, имеет конечный радиус действия, т.е. отключается, если относительное смещение этих частиц превышает фиксированное значение $x_1(0)$.

Смещения $x_{2n+1}(\tau)$ и скорости $\dot{x}_{2n}(\tau)$ определяются так же, как и в §1 третьей главы. Безразмерная временная переменная $\tau = 2(\kappa/m)^{1/2}t$, где κ относится к взаимодействию пары одинаковых атомов массы m .

Уравнения движения рассматриваемой системы частиц имеют вид

$$\begin{aligned}\dot{x}_0(\tau) &= -\gamma_0^0 x_1(\tau)/2; \\ \dot{x}_{2n}(\tau) &= [\gamma_n^{n-1} x_{2n-1}(\tau) - \gamma_n^n x_{2n+1}(\tau)]/2; \\ \dot{x}_{2n+1}(\tau) &= [x_{2n}(\tau) - x_{2n+2}(\tau)]/2, \quad n \geq 1,\end{aligned}$$

где введены константы $\gamma_j^i = \kappa_i m_i / \kappa_j m_j$. Уравнение относительного смещения первой пары частиц (0 и 1) будет

$$d^2 x_1(\tau)/d\tau^2 = [-(\gamma_0^0 + \gamma_1^0)x_1(\tau) + x_3(\tau)]/4. \quad (3.54)$$

Используя метод производящей функции, получим

$$\begin{aligned}x_{2n+1}(\tau) &= \int_0^\tau 2n J_{2n}(s) x_1(\tau-s) s^{-1} ds + \sum_{l=1}^{\infty} (\gamma_l^{l-1} - \\ &- \gamma_l^l) x_{2l+1}(\tau) [J_{2(n-l)+1}(\tau) + J_{2(n+l)-1}(\tau)]/2 - \\ &- \sum_{l=2}^{\infty} (-1)^l [J_{l-(2n+1)}(\tau) - J_{l+(2n-1)}(\tau)] x_l(0).\end{aligned} \quad (3.55)$$

Очевидно, что если решетка однородная, то имеем совпадение с ранее рассмотренным случаем.

Наличие поверхностной примеси означает, что атом газа и первый атом цепочки характеризуются параметрами M , κ_0 , m_1 , κ_1 , а для $i > 1$ $m_i = m$, $\kappa_i = \kappa$. В этом случае из уравнения (3.55) после некоторых преобразований получаем (предполагается, что решетка вначале покоится)

$$\begin{aligned}x_{2n+1}(\tau) &= \gamma_1^0 \int_0^\tau 2n J_{2n}(s) x_1(\tau-s) s^{-1} ds + \\ &+ \int_0^\tau \{(\gamma_2^1 - 1)[(2n-2) J_{2n-2}(s) + (2n+2) J_{2n+2}(s)]/s + \\ &+ (2 - \gamma_1^1 - \gamma_2^1) 2n J_{2n}(s)/s\} x_3(\tau-s) ds.\end{aligned} \quad (3.56)$$

При $n = 1$ (3.56) представляет собой уравнение для $x_3(\tau)$, которое подставим в (3.54). Тогда получим уравнение, которое содержит единственную переменную $x_1(\tau)$. Решение этого уравнения можно представить в виде ряда

$$x_1(\tau) = x_1(0) \sum_{n \geq 0} a_{2n} J_{2n}(\tau) + x_0(0) \sum_{n \geq 0} a_{2n+1} J_{2n+1}(\tau), \quad (3.57)$$

где коэффициенты a_j зависят только от параметров m_j и κ_j .

При $\tau = 0$ из (3.57) и соотношения для $\dot{x}_1(\tau)$ имеем $a_0 = a_1 = 1$. Подставляя (3.57) в уравнение для $x_3(\tau)$ и приравнявая коэффициенты при $J_n(\tau)$ нулю, получаем для остальных коэффициентов a_j следующие выражения:

$$a_2 = 2 - \gamma_0^0 - \gamma_1^0;$$

$$a_3 = 3 - \gamma_0^0 - \gamma_1^0;$$

$$a_4 = \beta_1 a_2 + \beta_2 - 1;$$

$$a_5 = \beta_1 a_3 + \beta_2 + 2 - \gamma_1^1 - \gamma_2^1;$$

$$a_6 = \beta_1 a_4 + \beta_2 a_2 + \beta_3 + 2 - \gamma_1^1 - \gamma_2^1;$$

$$a_7 = \beta_1 a_5 + \beta_2 a_3 + \beta_3;$$

$$a_n = \beta_1 a_{n-2} + \beta_2 a_{n-4} + \beta_3 a_{n-6} + (\gamma_2^1 - 1) a_{n-8}, \quad n \geq 8,$$

где обозначено

$$\beta_1 = 4 - \gamma_0^0 - \gamma_1^0 - \gamma_1^1 - \gamma_2^1;$$

$$\beta_2 = \gamma_1^0 \gamma_1^1 + \gamma_2^1 - 2 - (\gamma_0^1 + \gamma_1^0 - 2)(\gamma_1^1 + \gamma_2^1 - 2);$$

$$\beta_3 = \beta_1 + \gamma_1^1 (\gamma_0^1 + \gamma_1^0 - 2).$$

Аналогичным образом может быть рассмотрена цепочка с внутренней примесью. Напомним еще раз, что решение (3.57) в виде ряда имеет смысл лишь в том случае, когда ряд равномерно сходится.

Имея решение (3.57), обычным образом вычисляем критическую энергию захвата E_c и коэффициент accommodations энергии α_e как функции силовых и массовых параметров. Критическую энергию захвата удобно рассматривать в долях $E_c = \kappa [x_1(0)]^2 / 2$ - энергии диссоциации крайнего атома цепочки. Типичная зависимость критической энергии захвата от отношения упругих постоянных κ_1 и κ приве-

дена на рис.49. При сохранении всех масс неизменными ($M = m_1 = m$) и при $\kappa_0 = \kappa$ усиление связи позволяет решетке поглощать больше энергии, т.е. с увеличением κ_1 / κ критическая энергия захвата растет.

При $M = m_1$ получим модель системы, в которой атом из газовой фазы сталкивается с поверхностью, покрытой монослоем того же газа. Характер кривой J на рис. 50 показывает, что увеличение массы атома уменьшает критическую энергию захвата. Фиксируя $M = m$ (т.е. $\mu = 1$) и изменяя m_1 , получим кривую β (рис.50). При $\mu_1 = m_1/m \approx 0,85$ критическая энергия захвата достигает максимума, после чего E_c уменьшается с уменьшением m_1 .

На рис. 51 показано поведение коэффициента аккомодации α_e при изменении массы первого атома решетки m_1 . В случае, представленном кривой 1, изменение массы поверхностных атомов слабо влияет на величину коэффициента аккомодации для атомов, сталкивающихся с аналогичными атомами поверхности (т.е. при $M = m_1$ и меняющейся m_1). Атом, сталкивающийся со своей собственной решеткой, испытывает более существенные изменения в эффективности передачи энергии в зависимости от массы примесного атома (т.е. $M = m$, а m_1 - переменная). Как сле-

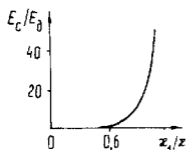


Рис. 49

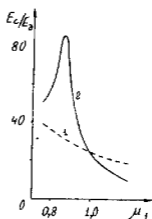


Рис. 50

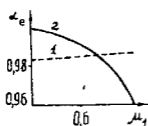


Рис. 51

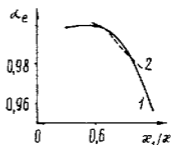


Рис. 52

дует из рисунка (кривая 2), уменьшение массы примеси увеличивает коэффициент α_e .

Поведение кривых 1 и 2 на рис.52 указывает на то, что с увеличением κ_1 , т.е. с усилением связи атома примеси с решеткой, коэффициент аккомодации энергии уменьшается (кривая 1 соответствует $\kappa_0 = \kappa$ при переименовании κ_1 , а кривая 2 - $\kappa_0 = \kappa_1$, κ_1 изменяется).

Прямые численные расчеты с одномерной цепочкой позволяют выяснить также зависимость α_e от вида потенциала связи атома примеси с решеткой [45]. Если при больших энергиях взаимодействие приближается к упругому, то при средних энергиях на закономерности энергообмена влияет как внутренний потенциал, так и потенциал, связывающий атом примеси с атомом решетки.

Результаты вычислений по одномерной модели в целом показывают, что ослабление связей поверхностной примеси в решетке уменьшает эффективность конденсации. Скорость установления теплового равновесия захваченной частицы уменьшается как при уменьшении массы адсорбированного атома, так и при ослаблении связи его в решетке. Присутствие поверхностной примеси с массой, меньшей массы остальных атомов решетки, обычно увеличивает коэффициент аккомодации, а присутствие внутренней примеси вызывает лишь незначительное изменение в коэффициенте аккомодации. Уменьшение массы внутреннего дефекта вызывает слабое уменьшение эффективности конденсации, а также и увеличение скорости установления теплового равновесия захваченного атома. Все поверхностные дефекты, связанные с внутренней примесью, уменьшаются, когда примесь перемещается в глубь решетки. Оказывается, что при больших массах налетающего атома освобождение атома газа от действия сил решетки может происходить не только при первом колебании, но и при последующих. Вычисленные критические энергии захвата существенно зависят от потенциала взаимодействия. При энергиях, больших критической, на эффективность энергообмена влияет в основном характер сил, действующих между атомами цепочки, так что учет адсорбированных на поверхности атомов может иметь существенное значение.

Влияние поверхностных примесей на энергообмен при столкновении атома с трехмерной решеткой может быть изучено аналогичным изложенному в §7 третьей главы аналитическим методом [81] или же прямым численным интегрированием уравнений движения [46]. Оставляя изложение общих вопросов, связанных с численными расчетами

ми, до четвертой главы, укажем здесь лишь на некоторые количественные и качественные результаты вычислений.

Предположим, что атомы в решетке связаны между собой упругими силами, а прицельный атом, т.е. атом, с которым происходит непосредственно соударение частицы газа, связан со своими соседями через потенциал Леннарда-Джонса. На рис. 53 показано, как изменяются коэффициент аккомодации энергии α_e и коэффициент аккомодации нормального импульса α_n в зависимости от энергии налетающего атома, характеризуемой параметром $I = Mp^2/2e$ (см. § 2 третьей главы). Кривые 1 относятся к случаю $\mu = 0,5$; $\mu_1 = 0,5$, а кривые 2 вычислены, когда $\mu = 0,95$; $\mu_1 = 0,5$. Разница между этими двумя результатами не только количественная, но и качественная. Если при $\mu \leq \mu_1$ столкновение близко к упругому и происходит аналогично взаимодействию с однородной решеткой, то при $\mu > \mu_1$ с увеличением энергии налетающей частицы наличие поверхностной примеси увеличивает энергообмен. Происходит это за счет увеличения вероятности захвата атома газа на поверхности

увеличения вероятности проникновения внутрь решетки. Может произойти также выбивание адсорбированного атома из положения равновесия, а это место займет атом газа.

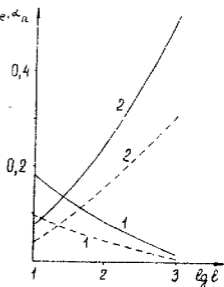


Рис. 53

§9. Наклонное падение атома газа на поверхность

Все рассмотренные выше модели взаимодействия атома газа с поверхностью относятся к нормальному лобовому столкновению. Следуя методике, изложенной в § 7 третьей главы, и оставаясь в рамках лобовых столкновений, можно построить некоторую математическую модель отражения атома газа от решетки и при наклонных падениях [82].

Пусть атом газа с массой M налетает со скоростью V под углом ϑ к нормали на атом поверхности, масса которого m . Первоначальная траектория частицы совпадает с линией центров. Представим твердое тело простой кубической решеткой, в которой смещение лобового атома из

положения равновесия, где все атомы вначале покоятся, вызывает со стороны ближайших соседей силу, пропорциональную этому смещению и зависящую от направления смещения. Если отношение масс μ мало, то уравнение движения газового атома можно записать в виде

$$M\ddot{\mathbf{r}} = (1 + \mu) dV(r) / dr - R(\mathfrak{R}, t) \quad (3.58)$$

с начальными условиями

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} r = \infty, \quad \lim_{t \rightarrow -\infty} \dot{\mathbf{r}} = -v,$$

где r - расстояние между центрами масс сталкивающихся частиц, $R(\mathfrak{R}, t)$ - ответная сила реакции решетки на возмущение начального атома. Если \vec{N} обозначает положение, а (x, y, z) - смещение данного атома в решетке, \vec{F} - сила, приложенная к решетке, κ - упругая постоянная решетки, $\kappa' < 1$ - параметр, подобный отношению Пуассона, то смещение атома \vec{N} решетки в направлении x задается уравнением

$$\begin{aligned} m\ddot{x}_N = & F_{N_x} + \kappa(x_{N+1} + x_{N-1} - 2x_N) + \kappa'\kappa[(x_{N+1_y} + x_{N-1_y} - 2x_N) + \\ & + (x_{N+1_z} + x_{N-1_z} - 2x_N)] + \kappa'\kappa[(y_{N-1_y} - y_{N+1_y}) + (z_{N-1_z} - \\ & - z_{N+1_z}) + (y_{N-1_x} - y_{N+1_x}) + (z_{N-1_x} - z_{N+1_x})] + \\ & + \kappa'^2 \kappa[(z_{N-1_y} - z_{N+1_y}) + (y_{N-1_z} - y_{N+1_z})]. \end{aligned} \quad (3.59)$$

Подобные уравнения могут быть выписаны и для y_N и z_N .

Применяя преобразование Фурье (3.42) и (3.43), уравнение (3.59) сводим к следующему:

$$\begin{aligned} m\ddot{G}_x / 4\kappa + G_x \{ \sin^2(\rho_x / 2) + \kappa' [\sin^2(\rho_y / 2) + \sin^2(\rho_z / 2)] \} - \\ - F_x(\vec{\rho}) / 4\kappa = \kappa' i \{ G_y (\sin \rho_x + \sin \rho_y + \kappa \sin \rho_z) + \\ + G_z (\sin \rho_x + \sin \rho_z + \kappa \sin \rho_y) \} / 2. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Получающаяся система (к (3.60) следует присоединить еще уравнения для G_y и G_z) решается разложением в ряды по κ' величины $\vec{G}(\vec{\rho})$ с сохранением первых трех чле-

ков. Сила $\vec{F}(\vec{\rho})$ подбирается при этом так, чтобы замена полубесконечной решетки на бесконечную не нарушала условий на свободной поверхности. В соответствии с этим строится симметричное отображение для нормальной компоненты и антисимметричное отображение для тангенциальной компоненты силы, т.е. компоненты силы имеют вид

$$F_x [1 - \exp(-i\rho_z)]; \quad F_y [1 - \exp(-i\rho_z)]; \quad F_z [1 + \exp(-i\rho_z)]$$

(ось z направлена нормально к решетке).

В таком предположении преобразование (3.60) по оператору $\sigma = (m/4\kappa)^{1/2} d/dt$ будет

$$\left. \begin{aligned} 4\kappa \bar{G}_x &= \bar{F}_x (1 - \cos \rho_z) / P_1 - \kappa' \bar{F}_z \sin^2 \rho_z / 2 P_1 P_3; \\ 4\kappa \bar{G}_y &= \bar{F}_y (1 - \cos \rho_z) / P_2 - \kappa' \bar{F}_z \sin^2 \rho_z / 2 P_2 P_3; \\ 4\kappa \bar{G}_z &= \bar{F}_z (1 + \cos \rho_z) / P_3 + \kappa' (\bar{F}_x / P_1 + \bar{F}_y / P_2) \sin^2 \rho_z / 2 P_3, \end{aligned} \right\} (3.61)$$

где чертой сверху обозначены преобразованные величины, а

$$F_1 = \sigma^2 + \sin^2(\rho_x/2) + \kappa' [\sin^2(\rho_y/2) + \sin^2(\rho_z/2)].$$

Аналогичные соотношения выписываются и для P_2 и P_3 .

Компоненты силы можно приближенно выразить, используя уравнение (3.58), через параметры известного потенциала взаимодействия, скорость молекул газа, угол падения и время, после чего из (3.61) находятся G_x , G_y , G_z как функции тех же величин. Эти вычисления очень сложные, как и последующий расчет коэффициента аккомодации, и мы их здесь приводить не будем.

Некоторые результаты вычислений, проведенных для атомов аргона, сталкивающихся с холодной поверхностью вольфрама, приведены на рис. 54 и 55. Первый из них показывает изменение коэффициента аккомодации α_e в зависимости от угла падения молекул при скорости набегающей, соответствующей $T = 140^\circ \text{K}$. На рис. 55 приведена зависимость осредненного по максвелловской функции распределения коэффициента α_e от температуры газа. На этом же рисунке приведена экспериментальная кривая. Несмотря на довольно грубые приближения, допущенные в теоретических вычислениях, экспериментальная и теоретическая кривые весьма близки.

Вообще говоря, оценка погрешностей в рамках аналитических методов решения затруднительна, что приводит к необходимости численного решения задачи с наклонным

взаимодействием. Тем не менее аналитические модели полезны с точки зрения контроля качественных зависимостей численных результатов. Приведем ниже описание одной достаточно простой модели взаимодействия, допускающей наклонное падение атомов газа на поверхность [83].

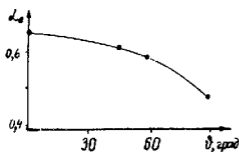


Рис. 54

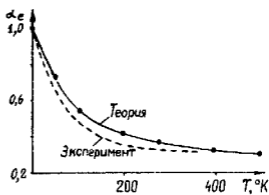


Рис. 55

Представим поверхность в виде гладких кубов, которые между собой связаны гармоническими силами и имеют одномерное максвелловское распределение по вертикальной составляющей скорости. При столкновении атома газа с таким кубом тангенциальная составляющая скорости не меняется, однако нормальная составляющая будет зависеть от угла падения ϑ . Отражение атомов газа от поверхности упругое. Схема столкновения изображена на рис. 56.

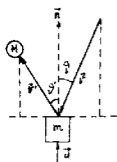


Рис. 56

Вероятность того, что газовая частица рассеивается, имея нормальную компоненту скорости в области $(v'_n, v'_n + dv'_n)$, будет $p'_n(v'_n; v_n, \vartheta, M, m, T_s) dv'_n$. Вероятность

того, что частица газа рассеивается в интервал углов $(\vartheta', \vartheta' + d\vartheta')$, обозначим $p'_\vartheta(\vartheta'; v_n, \vartheta, M, m, T_s) d\vartheta'$. Из геометрии столкновения (рис. 56) сразу следует

$$v'_n = v_n \operatorname{ctg} \vartheta' / \operatorname{ctg} \vartheta, \quad (3.62)$$

откуда

$$dv'_n / d\vartheta' = -v_n [(1 + v_n'^2 \operatorname{ctg}^2 \vartheta / v_n^2) / \operatorname{ctg} \vartheta]. \quad (3.63)$$

Из (3.62) и (3.63) имеем

$$dv'_n / d\vartheta' = -v_n [(1 + \operatorname{ctg}^2 \vartheta') / \operatorname{ctg} \vartheta].$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}
 p'_\delta(\delta'; v_n, \delta, M, m, T_s) d\delta' &= \\
 &= p'_n(v'_n; v_n, \delta, M, m, T_s) |dv'_n/d\delta'| d\delta' = \\
 &= p'_n(v'_n; v_n, \delta, M, m, T_s) [(1 + \operatorname{ctg}^2 \delta') / \operatorname{ctg} \delta] v_n d\delta'. \quad (3.64)
 \end{aligned}$$

Угловое распределение для случая, когда падающий пучок молекул имеет максвелловское распределение по скорости, получаем умножением (3.64) на

$$p(v_n; \delta, M, T) dv_n = 2v_n^3 M^2 \cos^{-4} \delta (2kT)^{-2} \exp(-Mv_n^2/2kT \cos^2 \delta) dv_n$$

и интегрированием по всем значениям v_n :

$$\begin{aligned}
 p'_\delta(\delta'; \delta, M, T, m, T_s) &= [(1 + \operatorname{ctg}^2 \delta') / \operatorname{ctg} \delta] \times \\
 &\times \int_0^\infty p(v_n; \delta, M, T) p'_v(v'_n; v, \delta, M, m, T_s) v_n dv_n. \quad (3.65)
 \end{aligned}$$

В качестве функции $p'_v(v'_n; v, \delta, M, m, T_s)$, входящей в интеграл (3.65), можно взять функцию распределения, построенную только на основе геометрии столкновения Гудменом [84]. После этого уравнение (3.65) решается численно.

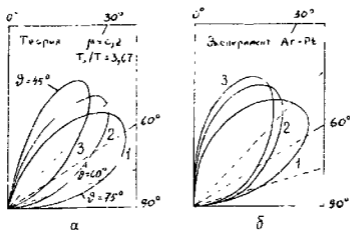


Рис. 57

На рис. 57, а приведено угловое распределение отраженных частиц, вычисленное по (3.65) при $\mu = 0,2$, $T_s/T = 3,67$. Кривая 1 соответствует углу падения $\delta = 75^\circ$; 2 - $\delta = 60^\circ$ и 3 - $\delta = 45^\circ$. Для сравнения на соседнем ри-

сунке (рис. 57, б) приведены экспериментальные результаты рассеяния атомов аргона на платине [85].

Основное предположение в модели жестких кубов - сохранение тангенциальной составляющей скорости атома газа - дает значительное упрощение также в так называемой модели "мягких" кубов. В этой модели потенциал взаимодействия газ-поверхность предполагается состоящим из стационарной притягивающей и экспоненциально меняющейся с расстоянием отталкивательных частей. Атомы поверхности связаны друг с другом упругими силами и представляют собой осцилляторы с равновесным распределением по энергиям при температуре твердого тела.

При сделанных предположениях сила взаимодействия между атомом газа и поверхностью задается формулой [86]

$$F(\tau) = 2mM[1 + \omega^2 \tau^2 BR_m / 2t_f^2] / [(m+M)Bt_f^2 \text{ch}^2 \tau],$$

где ω - частота колебаний атомов твердого тела, t_f - время столкновения, B - постоянная в экспоненциальном потенциале отталкивания (1.23); R_m, t_m - значения вертикальной и временной координат при наибольшем сближении, $\tau = (t - t_m) / t_f$. После вычисления силы находим скорость колебания осциллятора

$$u = (u_a \cos \omega t_m) / v = [(E - E') / (E + d) - \mu J^2] / 2J, \quad (3.66)$$

где u_a - амплитуда скорости колебания, v - нормальная составляющая скорости атома газа, $d = D/kT$, D - глубина потенциальной ямы, $E = Mv^2/2kT$, $E' = Mv'^2/2kT$, $J = (1/Mv) \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i\omega(t - t_m)] F(t) dt$.

Вероятность того, что атом газа после столкновения с осциллятором имеет энергию $E' > E^*$, будет [87]

$$p(E^*, E) = (1/2) \{ 1 + \text{erf}[(mv/2kT_s)^{1/2} u^*] + (2kT_s / \pi mv^2)^{1/2} \exp(-\pi v^2 u^{*2} / 2kT_s) \},$$

где u^* получается из (3.66) при $E' = E^*$. В предположении, что падает единичный поток газовых атомов, $p(E^*, E)$ представляет собой поток атомов, покидающих поверхность с энергией $E' > E^*$.

При заданной энергии E набегающих атомов число газовых частиц, рассеиваемых в интервал энергий $(E', E' + dE')$, будет $-[\partial p(E', E) / \partial E'] dE'$. Следовательно, поток энергии выразится интегралом

$$-\int_0^{\infty} (\partial p / \partial E) E' dE' = \int_0^{\infty} p dE'.$$

Если имеет место максвелловское распределение в набегающем потоке, то число атомов в нем с энергиями в интервале $(E, E + dE)$ выражается через $\exp(-E) dE$, где E задано в единицах kT . Значит, энергия отраженных от поверхности атомов, связанная с нормальной компонентой скорости, будет

$$E'_n = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} p(E', E) \exp(-E) dE' dE.$$

Часть атомов газа, которая захватывается поверхностью, может быть представлена через долю рассеянных с энергией $E' < 0$ атомов, т.е.

$$S_p = \int_0^{\infty} [1 - p(0, E)] \exp(-E) dE. \quad (3.67)$$

Поскольку эти атомы по предположению приходят в равновесие с поверхностью, поток энергии, обусловленный захваченными атомами, есть $2(T_s/T)S_p$ (в единицах kT).

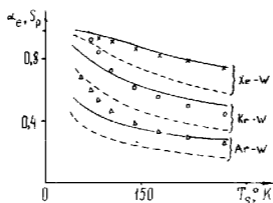


Рис. 58

Суммарная энергия отраженных от поверхности частиц выражается следующим образом:

$$E' = 2(T_s/T)S_p + (1 - S_p) + E'_n,$$

где слагаемое $(1 - S_p)$ соответствует тангенциальной компоненте скорости.

В единицах kT энергия падающих атомов $E = 2$, а при полной аккомодации имеем $E_s = 2(T_s/T)$. По определению коэффициента аккомодации получим

$$\begin{aligned} \alpha_e &= [2(T_s/T)S_p + (1 - S_p) + E'_n - 2] / [2(T_s/T) - 2] = \\ &= [2(T_s/T)S_p + E'_n - (1 + S_p)] / 2[(T_s/T) - 1]. \end{aligned} \quad (3.68)$$

Если $|T_s - T| \ll T$, в (3.68) можно сделать прямой предельный переход или предварительно воспользоваться разложением

$$E' - E = (E' - E)|_{T_s = T} + \partial(E' - E)/\partial T_s |_{T_s = T} \cdot (T_s - T) + \dots$$

В последнем случае получим

$$\alpha_e = (T/2)(2S_p/T + \partial E_n'/\partial T_s + \partial S_p/\partial T_s)|_{T_s = T}.$$

Вычисления по этой формуле для некоторых газов (λe , Kr , Ar) на поверхности вольфрама приведены на рис. 58 (сплошные линии). Здесь же нанесены экспериментальные точки [88] для коэффициента аккомодации энергии α_e и нарисованы кривые для вычисленной по (3.67) величины $S_p(T)$ (штриховые линии).



Глава четвертая

ПРЯМЫЕ ЧИСЛЕННЫЕ РЕШЕНИЯ

§ 1. Общая постановка задачи

Аналитические или полуаналитические методы исследования задачи взаимодействия атомов разреженного газа с поверхностью позволяют решить довольно большой круг задач и получить сведения о зависимости коэффициентов аккомодации и функции распределения отраженных частиц от различных параметров взаимодействия. Достигается это тем, что почти всегда влияние некоторых процессов на столкновения атомов может оказаться незначительным. Расширение числа существенных для рассматриваемой задачи параметров ограничивает возможности аналитических методов. Единственный и естественный выход — численное моделирование явления на быстродействующих электронных вычислительных машинах (ЭВМ). В такого рода численных экспериментах нет принципиальной необходимости в каких-либо ограничивающих предположениях относительно потенциалов взаимодействия, размерности решетки или других параметров взаимодействия. Все ограничения связаны только с памятью и быстродействием ЭВМ.

Идея работ этого направления достаточно проста: выписывается система уравнений движений для атома газа и некоторого блока атомов решетки при заданных потенциалах взаимодействия и интегрируется на ЭВМ. Получаемая информация обрабатывается статистически, после чего находятся искомые величины или функции, характеризующие взаимодействие. Однако практическая реализация такого

численного эксперимента является достаточно трудоемкой работой, главным образом, вследствие избытка (а не недостатка!) информации.

Представим твердое тело в виде некоторого блока атомов, которые располагаются в узлах кристаллической решетки. Размеры блока должны быть, вообще говоря, достаточно большие, чтобы замена всего тела некоторым конечным числом атомов не сказывалась на результатах. Равновесные положения всех атомов определяются по известным параметрам решетки для данного материала в системе координат (x_1, x_2, x_3) , связанной с поверхностью. Начало ее поместим, как обычно, в положение равновесия одного из атомов поверхностной грани. Через x_3 обозначим ось, которая нормальна к этой грани. Связи атомов в решетке заданы через известную потенциальную функцию (внутренний потенциал $V_1(r)$). Так же задана функция распределения амплитуд колебаний и скорости колебательного движения всех атомов блока.

На поверхностную грань блока набегают поток газовых частиц, имеющих в общем случае максвелловское распределение по собственным скоростям \vec{c} , а макроскопическая скорость определяется величиной v и двумя углами ϑ, φ относительно системы координат (x_1, x_2, x_3) . Угол ϑ отсчитывается от нормали к поверхности.

В начальный момент времени $t = 0$ частица газа находится в зоне свободного движения. В этот момент заданы для нее скорость \vec{v} и радиус-вектор \vec{R}_0 в физическом пространстве. Граница зоны свободного движения может быть представлена некоторой плоскостью, удаление которой от поверхности зависит от требуемой точности при решении задачи. При $t > 0$ атом газа движется в поле сил, обусловленном потенциалами взаимодействия между газовым атомом и всеми атомами блока (или только поверхностного слоя). Эти потенциалы предполагаются парными и аддитивными. Потенциальную функцию взаимодействия между атомом газа и любым атомом решетки $V(r_i)$ будем, как и выше, называть внешним потенциалом.

Если вектор скорости \vec{v} в начальный момент $t = 0$ продолжить до плоскости $x_3 = 0$, то получим некоторую точку в этой плоскости, которую будем называть точкой цели, а ее координаты обозначим через (x_1^*, x_2^*) . Очевидно, точки цели равномерно покрывают поверхностную грань блока, которую можно разбить на элементарные, совершенно идентичные ячейки. Следовательно, достаточно рассматривать

только взаимодействие с поверхностью тех газовых молекул, вектор скорости которых пронизывает одну элементарную ячейку. Например, для кубической решетки элементарной ячейкой будет квадрат со стороной, равной постоянной решетки a_1 .

Уравнения движения системы взаимодействующих частиц, в которую входят атом газа и все атомы блока, в самом общем случае могут быть записаны следующим образом [48]:

$$\left. \begin{aligned} Md^2 \vec{R}_0 / dt^2 &= - \sum_{i,j,k} [\partial V(R_0 - R_{ijk}) / \partial (R_0 - R_{ijk})] (\vec{R}_0 - \\ &\quad - \vec{R}_{ijk}) / (R_0 - R_{ijk}) = \vec{F}, \\ md^2 \vec{r}_{ijk} / dt^2 &= - \vec{F} + \sum_{i \neq j \neq k} [\partial V_1(\rho_{ijk}^{ijk}) / \partial \rho_{ijk}^{ijk}] \vec{\rho}_{ijk}^{ijk} / \rho_{ijk}^{ijk}, \end{aligned} \right\} \quad (4.1)$$

где \vec{R}_0 - радиус-вектор атома газа ($\vec{R}_{ijk} = \vec{N}_{ijk} + \vec{r}_{ijk}$), \vec{N}_{ijk} - радиус-вектор атома решетки в положении равновесия, \vec{r}_{ijk} - смещение из этого положения, $\rho_{ijk}^{ijk+1} = \vec{R}_{ijk} - \vec{R}_{ijk+1}$ и т.д., \vec{F} - вектор силы, M, m - массы атомов газа и решетки.

В начальный момент $t = 0$ следует задать положения и скорости всех частиц системы. По предположению атом газа в момент $t = 0$ находится на границе зоны свободного движения, т.е. на контрольной плоскости, удаленной от плоскости (x_1, x_2) на расстоянии $x_3^0 = x_{3f}$. Величина x_{3f} подлежит определению. Остальные две составляющие радиус-вектора \vec{R}_0 определяются через координаты точки цели x_1^*, x_2^* и углы ϑ, φ , которые задают положение вектора скорости атома газа в пространстве ($\vartheta \rightarrow 0 \div \pi/2, \varphi \rightarrow 0 \div 2\pi$). Следовательно, имеем

$$\left. \begin{aligned} R_{01}(0) &= x_1^* + x_3^0 \operatorname{tg} \vartheta \cos \varphi; & R_{02}(0) &= x_2^* + x_3^0 \operatorname{tg} \vartheta \sin \varphi; \\ R_{03}(0) &= x_3^0; \\ dR_{01}(0)/dt &= v \sin \vartheta \cos \varphi; & dR_{02}(0)/dt &= v \sin \vartheta \sin \varphi; \\ dR_{03}(0)/dt &= v \cos \vartheta; \\ \vec{r}_{ijk}(0) &= \vec{r}_{ijk}^0; & d\vec{r}_{ijk}(0)/dt &= (d\vec{r}_{ijk}/dt)^0. \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

Интегрированием системы уравнений (4.1) при фиксированных начальных условиях (4.2) получаем траекторию движения отдельной частицы газа, а также законы движения всех атомов решетки. Интегрирование выполняется до тех

пор, пока атом газа, отразившись от поверхности решетки, не выйдет на контрольную поверхность. Здесь вычисляются энергия, переданная частицей решетке, энергия атома газа и три компоненты обмена импульсом. В процессе взаимодействия должен выполняться закон сохранения энергии, т.е. сумма энергии, оставшейся у частицы, и энергии, переданной решетке, должна равняться начальной энергии газового атома. Закон сохранения энергии может быть использован как средство проверки точности численного интегрирования.

Каждая индивидуальная траектория атома газа является функцией начальных условий и начального состояния поверхности. Даже при отсутствии теплового движения атомов решетки при столкновении с поверхностью моноэнергетического пучка атомов процесс взаимодействия и результаты будут зависеть от положения точки цели на элементарной площадке. Поэтому для того, чтобы представить какое-либо одно состояние падения, необходимо вычислять множество отдельных траекторий, по которым определяют средние характеристики данного взаимодействия.

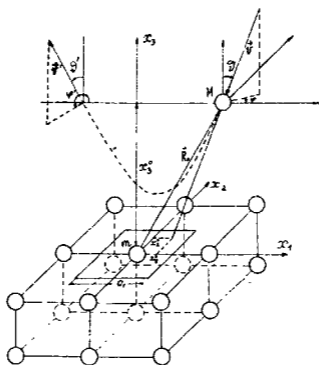


Рис. 59

Система координат и схема взаимодействия для кубической решетки изображены на рис. 59. Если изменяется тип кристаллической решетки, то меняется также конфигурация элементарной площадки на поверхности, а схема взаимо-

действия сохраняется. Направление оси x_1 , обычно будем выбирать вдоль одной из кристаллографических осей.

§ 2. Коэффициенты аккомодации при лобовых столкновениях

Несмотря на довольно простую постановку описанная в предыдущем параграфе задача для реализации на ЭВМ является очень сложной. Подробный расчет и количественные результаты необходимы лишь в практических приложениях, в то время как для выяснения качественной картины взаимодействия достаточно изучения индивидуальных траекторий.

Теоретические модели взаимодействия, которые обычно рассматриваются, предполагают то или иное упрощение, основанное как на анализе акта столкновения в целом, так и на выделении определенных свойств атомов твердого тела и молекул газа [50]. Исследование различных моделей преследует вполне определенную цель - вычисление коэффициентов аккомодации или других величин как функций тех или иных параметров взаимодействия и сравнение с подобной задачей в одномерной постановке.

Рассмотрим случай, когда атомы газа испытывают лишь лобовые столкновения с атомами поверхности, расположенными в узлах кубической решетки. Атом газа взаимодействует либо только с начальным атомом, либо с целым коллективом поверхностных атомов [46], количество которых может быть оценено как в ходе решения самой задачи, так и методами, изложенными в предыдущих главах. Сначала исследуем модель взаимодействия только с одним атомом.

Зависимость коэффициентов аккомодации от характера сил, связывающих начальный атом в решетке с соседними, будем рассматривать на следующих вариантах поставленной задачи:

а) столкновение атома газа с начальным атомом, если между атомами стенки со стороны ближайших соседей действуют упругие силы с постоянной κ , одинаковой по всем направлениям;

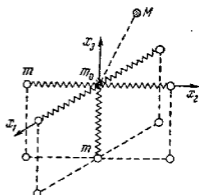


Рис. 60

б) столкновение атома газа с начальным атомом, связанным с ближайшими соседями через потенциал V_1 , связь остальных атомов стенки упругая.

Схема столкновения изображена на рис. 60.

Уравнения, описывающие движение всей взаимодействующей совокупности частиц, в обоих случаях легко выписываются.

В первом случае система уравнений имеет вид

$$\left. \begin{aligned} M\ddot{\vec{R}}_0 &= -[dV(R_0)/dR_0](\dot{\vec{R}}_0 - \dot{\vec{r}}_0)/R_0; \\ m\ddot{\vec{r}}_0 &= [dV(R_0)/dR_0](\dot{\vec{R}}_0 - \dot{\vec{r}}_0)/R_0 - \kappa[5\dot{\vec{r}}_0 - \dot{\vec{r}}_{00-1} - \\ &\quad - \dot{\vec{r}}_{-100} - \dot{\vec{r}}_{100} - \dot{\vec{r}}_{0-10} - \dot{\vec{r}}_{010}]; \\ m\ddot{\vec{r}}_{ij0} &= \kappa[\dot{\vec{r}}_{i-1j0} + \dot{\vec{r}}_{i+1j0} + \dot{\vec{r}}_{ij+10} + \dot{\vec{r}}_{ij-10} + \dot{\vec{r}}_{ij-1} - 5\dot{\vec{r}}_{ij0}]; \\ m\ddot{\vec{r}}_{ijk} &= \kappa[\dot{\vec{r}}_{i-1jk} + \dot{\vec{r}}_{i+1jk} + \dot{\vec{r}}_{ij-1k} + \dot{\vec{r}}_{ij+1k} + \\ &\quad + \dot{\vec{r}}_{ijk-1} + \dot{\vec{r}}_{ijk+1} - 6\dot{\vec{r}}_{ijk}], \\ i, j &= -\infty, \dots, -1, +1, \dots, \infty; k = -\infty, \dots, -1. \end{aligned} \right\} (4.3)$$

Здесь $\dot{\vec{r}}_0 \equiv \dot{\vec{r}}_{000}$, точками обозначено дифференцирование по времени.

Во втором случае

$$\left. \begin{aligned} M\ddot{\vec{R}}_0 &= [-dV(R_0)/dR_0](\dot{\vec{R}}_0 - \dot{\vec{r}}_0)/R_0; \\ m_0\ddot{\vec{r}}_0 &= [dV(R_0)/dR_0](\dot{\vec{R}}_0 - \dot{\vec{r}}_0)/R_0 - \\ &\quad - [dV_1(R_1)/dR_1](\dot{\vec{r}}_0 - \dot{\vec{r}}_{100})/R_1 - \\ &\quad - [dV_1(R_2)/dR_2](\dot{\vec{r}}_0 - \dot{\vec{r}}_{-100})/R_2 - \\ &\quad - [dV_1(R_3)/dR_3](\dot{\vec{r}}_0 - \dot{\vec{r}}_{010})/R_3 - \\ &\quad - [dV_1(R_4)/dR_4](\dot{\vec{r}}_0 - \dot{\vec{r}}_{0-10})/R_4 - \\ &\quad - [dV_1(R_5)/dR_5](\dot{\vec{r}}_0 - \dot{\vec{r}}_{00-1})/R_5; \end{aligned} \right\} (4.4)$$

$$\left. \begin{aligned}
m \ddot{\vec{r}}_{ij0} &= [dV_1(R_s)/dR_s](\vec{r}_0 - \vec{r}_{ij0})/R_s - \kappa[4\vec{r}_{ij0} - \\
&\quad - \vec{r}_{i+1j0} - \vec{r}_{i-1j0} - \vec{r}_{ii+10} - \vec{r}_{ij-10} - \vec{r}_{ij-1} + \vec{r}_0], \\
(s, i, j) &= (1, 1, 0), (2, -1, 0), (3, 0, 1), (4, 0, 1); \\
m \ddot{\vec{r}}_{00-1} &= [dV_1(R_5)/dR_5](\vec{r}_0 - \vec{r}_{00-1})/R_5 - \kappa[5\vec{r}_{00-1} - \\
&\quad - \vec{r}_{10-1} - \vec{r}_{-10-1} - \vec{r}_{01-1} - \vec{r}_{0-1-1} - \vec{r}_{00-2}], \\
m \ddot{\vec{r}}_{ij0} &= \kappa[\vec{r}_{i-1j0} + \vec{r}_{i+1j0} + \vec{r}_{ij-10} + \\
&\quad + \vec{r}_{ij+10} + \vec{r}_{ij-1} - 5\vec{r}_{ij0}], \\
m \ddot{\vec{r}}_{ijk} &= \kappa[\vec{r}_{i-1jk} + \vec{r}_{i+1jk} + \vec{r}_{ij-1k} + \\
&\quad + \vec{r}_{ij+1k} + \vec{r}_{ijk-1} + \vec{r}_{ijk+1} - 6\vec{r}_{ijk}], \\
i, j &= -\infty, \dots, -2, +2, \dots, \infty, \\
k &= -\infty, \dots, -2.
\end{aligned} \right\} (4.4)$$

Центральная сила, обусловленная потенциалом $V_1(R_s)$, исчезает при $R_s = a_1$, $s = 1, 2, 3, 4, 5$, где a_1 — постоянная решетки. Здесь удобно смещение ближайших соседей отсчитывать от начального атома, при этом

$$\begin{aligned}
R_1 &= \left[\sum_{p=1}^3 (r_{0p} - r_{100p})^2 \right]^{1/2}; & R_2 &= \left[\sum_{p=1}^3 (r_{0p} - r_{-100p})^2 \right]^{1/2}; \\
R_3 &= \left[\sum_{p=1}^3 (r_{0p} - r_{010p})^2 \right]^{1/2}; & R_4 &= \left[\sum_{p=1}^3 (r_{0p} - r_{0-10p})^2 \right]^{1/2}; \\
R_5 &= \left[\sum_{p=1}^3 (r_{0p} - r_{00-1})^2 \right]^{1/2}.
\end{aligned}$$

Системы уравнений (4.3) и (4.4) при произвольном потенциале взаимодействия, вообще говоря, аналитически не поддаются решению. Будем рассматривать в соответствии с конечным блоком атомов системы из конечного числа уравнений. При этом можно выделить некоторую схему, подобную схеме последовательных приближений, заключающую

юся в последовательном учете влияния на бинарное взаимодействие все более отдаленных соседей. Сравнение получаемых "приближений" позволит оценить качественно и количественно влияние соседних атомов соответствующего порядка (по удалению от начального атома решетки) на реакцию решетки, а следовательно, и на величину коэффициентов аккомодации. Кроме того, сравнение приближений одинакового порядка для систем (4.3) и (4.4) позволит выяснить зависимость обмена энергией и импульсом от вида связи в решетке.

Исходя из сказанного выше, выполним расчеты для следующих конкретных случаев:

а) все атомы стенки, за исключением начального, закреплены в своих положениях равновесия, но при смещении начального атома оказывают на него воздействие по упругому закону;

б) в процессе столкновения в движение приходят начальный атом решетки и ближайшие соседи, т.е. те, для которых сумма абсолютных значений индексов i, j, k равна единице, взаимодействие происходит по упругому закону;

в) механизм взаимодействия аналогичен случаю б), только начальный атом связан с ближайшими соседями через потенциал (6-12) Леннарда-Джонса.

Во всех случаях потенциал взаимодействия газовой частицы с начальным атомом $V(R_0)$ имеет вид функции (6-12) Леннарда-Джонса.

В результате получаем три системы дифференциальных уравнений второго порядка, состоящие из шести уравнений в случае а) и из 21 уравнения в случаях б) и в).

Первая система примет вид

$$\left. \begin{aligned} M\ddot{\vec{R}}_0 &= [-dV(R_0)/dR_0](\dot{\vec{R}}_0 - \dot{\vec{r}}_0)/R_0; \\ m\ddot{\vec{r}}_0 &= [dV(R_0)/dR_0](\dot{\vec{R}}_0 - \dot{\vec{r}}_0)/R_0 - 5\kappa\dot{\vec{r}}_0. \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

Соответствующая система уравнений в случае б) следует из (4.3), где $i, j = -1, +1; k = -1; |i| + |j| + |k| \leq 1$, а в случае в) совпадает с системой (4.4) без двух последних векторных уравнений и с опущенными переменными, для индексов которых выполняется неравенство $|i| + |j| + |k| > 1$.

Напомним частично известные из одномерной постановки обозначения:

$$\mu = M/m; \quad \mu_1 = m_0/m; \quad \tau = 2\omega t, \quad \omega = (\kappa/m)^{1/2};$$

$$-dV(R_0) \approx dR_0 = F_0; \quad dV_1(R_s) \approx dR_s = F_s, \quad s = 1, 2, 3, 4, 5;$$

$$2d\vec{R}_0/d\tau = \vec{x}_0; \quad \vec{R}_0 - \vec{r}_0 = \vec{x}_1; \quad 2d\vec{r}_0/d\tau = \vec{x}_2;$$

$$2d^2\vec{r}_0/d\tau^2 - 2d\vec{x}_2/d\tau = \vec{x}_3; \quad \vec{r}_0 - \vec{r}_{ijk} = \vec{x}_{2q+1}, \quad q = 1, 2, \dots,$$

т.е.

$$R_s - x_{2s+1}; \quad 2d\vec{r}_{ijk}/d\tau = \vec{x}_{2q}; \quad 2d\vec{x}_{2q}/d\tau = \vec{x}_{p+q-1},$$

$$q = 2, 3, \dots, \quad p = 12, \quad |i| + |j| + |k| = 1.$$

В начальный момент $\tau = 0$ имеем $d\vec{R}_0/dt = \vec{v} = \omega\vec{x}_0$. Введем в начальные условия параметр ϵ_β , определяемый как отношение глубины ϵ потенциальной кривой $V(R_0)$ к энергии связи в решетке κa^2 ($\kappa = a_1$). Кинетическая энергия газовой частицы $Mv^2/2$ характеризуется параметром l из соотношения $Mv^2/2 = l\epsilon$, так что в начальный момент имеем для модуля \vec{x}_0 значение $\sigma(2l\epsilon_\beta/\mu)^{1/2}$. Кроме того, за линейный масштаб системы выбрана величина σ , а в начальный момент ударяемый атом решетки лежит в минимуме потенциальных кривых $V_1(R_s)$, $s = 1, 2, \dots, 5$.

После несложных выкладок исходные системы уравнений сводятся к системам дифференциальных уравнений первого порядка относительно \vec{x}_q , $q = 0, 1, 2, \dots$ с соответствующими начальными условиями. При расчетах использованы следующие числовые значения параметров:

$$l = 2, 5 \div 250; \quad \mu = 0,1 \div 0,95; \quad \mu_1 = 0,5 \div 1,0; \quad \epsilon_\beta = 10^{-2}, 10^{-3};$$

$$\epsilon_{\beta_1} = 10^{-2}; \quad x_3^0 = 2; \quad \delta, \varphi = 0 \div \pi/2.$$

После интегрирования получаем зависимость всех \vec{x}_q от времени. Например, графики изменения скоростей газовой частицы получаются трех основных типов (рис. 61), где значения выше ось абсцисс соответствуют движению атома газа к решетке, ниже — от нее. Кривая 1 — типичная временная зависимость скорости ударяющей частицы; 2 — замедленное действие решетки, т.е. отлетающей частице возвращается часть полученной энергии с некоторым запаздыванием; 3 — захват частицы. Анализ этих кривых дает асимптотические значения скоростей после столкновения, сравнительную продолжительность взаимодействия для различных параметров и позволяет вычислить все интересные нас величины.

Из обширного количественного материала, получаемого в результате численного интегрирования, можно сделать некоторые качественные выводы.

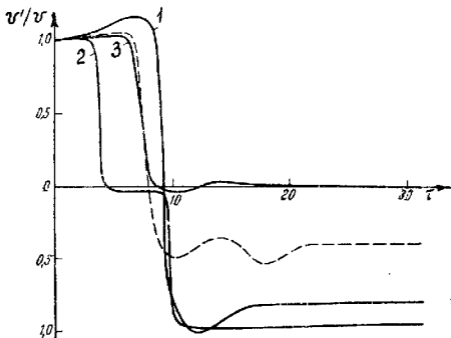


Рис. 61

В случае упругой связки начального атома решетки для легких частиц ($\mu = 0,1$) коэффициент аккомодации энергии α_e при нормальном взаимодействии слабо зависит от энергии налетающих частиц и имеет значения несколько меньшие по сравнению с упругим индивидуальным взаимодействием (0,328 против 0,396). Если же начальная траектория газовой частицы наклонная, то зависимость α_e от начальной энергии более ощутима, взаимодействие приближается к упругому медленно, при этом чем меньше угол δ , тем больше энергетические потери. Коэффициент аккомодации нормальной составляющей импульса α_n также слабо зависит от начальной энергии, изменяясь от 0,200 при $l = 2,5$ до 0,180 при $l = 175$ в случае нормального взаимодействия. При наклонном взаимодействии потери импульса уменьшаются (например, при $l = 25$ и $\delta = 45^\circ$ $\alpha_n = 0,068$, $\alpha_\tau = 0,174$).

Для $\mu = 0,5$ и малых энергий отмечается существенное отличие от упругого индивидуального взаимодействия, при больших энергиях значения коэффициентов аккомодации близки (например, при $l = 250$ получаем $\alpha_e = 0,875$, в то время как при упругом взаимодействии $\alpha_e = 0,889$). В случае наклонных траекторий потери уменьшаются и по-

является зависимость от начальной энергии и угла падения. Однако при больших энергиях зависимость от δ меньше, чем при средних энергиях (при $l = 250$ и $0 \leq \delta \leq 45^\circ$ α_e изменяется от 0,875 до 0,850, в то время как при $l = 25$ для тех же значений δ пределы α_e будут 0,572 и 0,274). С увеличением l увеличиваются также α_n и α_τ . Например, при изменении l от 25 до 250 и нормальном взаимодействии α_n меняется в пределах $0,065 \div 0,647$; зависимость α_n и α_τ от угла δ при $l = 25$ следующая: для $0 \leq \delta \leq 45^\circ$ имеем $0,346 \geq \alpha_n \geq 0,065$ и $0 \leq \alpha_\tau \leq 0,238$.

Взаимодействие частиц с приведенной массой $\mu = 0,95$ существенно отличается от предыдущих случаев. При больших энергиях возможно разрушение решетки (выбивание начального атома) или же задержка и захват частицы при средних и малых энергиях.

Сравнивая различные "приближения" в случае упругой связи, получаем, что учет большего числа атомов решетки, принимающих участие в столкновении, приводит к ослаблению зависимости коэффициентов аккомодации от начальной энергии ударяющей частицы и угла падения δ . При нормальном взаимодействии различие ощутимо лишь при малых энергиях, при средних и больших энергиях значения коэффициентов аккомодации близки (различие достигает лишь 5%). Слабая зависимость от угла δ имеет место лишь при малых энергиях. Очевидно, это является следствием предполагаемой изотропии решетки и увеличения жесткости ее вследствие вовлечения в движение большего числа атомов.

В том случае, когда взаимодействие начального атома с решеткой описывается потенциалом Леннарда-Джоиса, рассмотрено нормальное взаимодействие для частиц с приведенной массой $\mu = 0,5$ и $\mu = 0,95$. В первом варианте происходит отражение частиц с большими энергетическими потерями, причем коэффициенты аккомодации α_e и α_n не зависят от начальной энергии, их значения соответственно равны 0,907 и 0,695. Во втором случае ($\mu = 0,95$) происходит захват частицы при любой начальной энергии.

Продолжительность взаимодействия находится в обратной зависимости от начальной энергии ударяющей частицы и несколько увеличивается для наклонных траекторий по сравнению с нормальными (на 3% при $\delta = 45^\circ$). При одинаковых энергиях время взаимодействия зависит от массы (например, для $\mu = 0,5$ и $\mu = 0,95$ продолжительность взаимодействия в среднем соответственно в два и три раза больше, чем для $\mu = 0,1$).

Таким образом, по результатам расчетов для трехмерной решетки, так же как и для одномерной цепочки атомов, можно заключить о весьма сильном влиянии характера сил, связывающих атомы в решетке, на обмен энергией и импульсом. Зависимость обмена от угла наклона δ , особенно при больших начальных энергиях, гораздо меньшая. Сопоставляя результаты с данными, полученными выше аналогичным путем для одномерной цепочки атомов, можем заметить некоторые особенности трехмерной решетки. Во-первых, она жестче. Особенно это относится к случаю упругой связи атомов в решетке, а критические энергии захвата следует ожидать несколько меньшими, чем в одномерном случае. Далее, как и в одномерном случае, при введении потенциала Леннарда-Джонса происходит отклонение конечной скорости налетающей частицы в сторону больших потерь, а тяжелые частицы захватываются при любых начальных энергиях, в отличие от случая упругой связи, где всегда происходит отражение. Кроме того, для трехмерной решетки характерна задержка налетающего атома (кривая 3, рис. 61) с последующим отражением с довольно большой скоростью (до $0,95 \chi_0$). Как правило, это явление присуще взаимодействию тяжелых частиц и наблюдается также при столкновении с адсорбированным атомом, подобным налетающему ($\mu = \mu_1$).

Оставаясь в рамках лобовых столкновений, предлагаемая схема последовательного учета при взаимодействии более отдаленных атомов в решетке позволяет тем не менее исследовать и коллективность взаимодействия. Если считать, что на движение газовых частиц оказывает влияние не только силовое поле начального атома, но и силы взаимодействия между атомом газа и ближайшими соседями начального атома в поверхностном слое решетки, то соответственно система уравнений (4.5) видоизменится. Первое уравнение новой системы будет иметь вид

$$m\ddot{\vec{R}}_0 = -[dV(R_0)/dR_0](\vec{R}_0 - \vec{r}_0)/R_0 - \sum_{s=1}^4 [dV(R_s)/dR_s](\vec{R}_0 - \vec{r}_s - a_1 \hat{x}_i)/R_s,$$

где $a_1 \hat{x}_i$ в зависимости от $s = 1, 2, 3, 4$ принимает значения $a_1 \hat{x}_1, a_1 \hat{x}_2, -a_1 \hat{x}_1, -a_1 \hat{x}_2$, \hat{x}_i - единичный вектор в направлении координатной оси x_i .

Получающаяся временная зависимость скорости ударяющей частицы очень похожа на соответствующую зависи-

мость для бинарного взаимодействия. Продолжительность взаимодействия почти не меняется, но нижняя ветвь кривой скорости вследствие сложности сил взаимодействия не переходит плавно к своему асимптотическому значению, а имеет несколько иной вид (рис. 61, пунктирная кривая). В целом при коллективном взаимодействии энергетические потери для атома газа увеличиваются, но сильно зависят от начальной энергии. Так, например, при взаимодействии частиц с относительной массой $\mu = 0,5$ потери при $l = 2,5$ увеличиваются на 18%, при $l = 25$ - на 2,2% и при $l = 250$ - лишь на 0,8% по сравнению с бинарным взаимодействием при тех же условиях. Несколько заметнее также зависимость коэффициентов accommodation от угла падения θ . Так, при изменении θ от 0° до 45° при $\mu = 0,5$, $l = 250$ и коллективном взаимодействии α_e меняется от 0,918 до 0,862, а α_n - от 0,714 до 0,628, в то время как в случае бинарного взаимодействия и этих же параметров диапазоны изменения α и α_n соответственно будут $0,910 \div 0,909$ и $0,700 \div 0,698$.

§ 3. Плоская модель взаимодействия

Одним из способов упрощения задачи и сокращения объема расчетов, особенно если учитывать реальные связи в кристалле, может быть составление эквивалентной плоской модели твердого тела [89, 56]. Приведем в этом параграфе описание такой модели и некоторые результаты.

Если твердое тело представить в виде квадратной решетки, то каждый поверхностный атом взаимодействует с пятью соседями, а каждый внутренний - с восемью. Схема плоской модели взаимодействия приведена на рис. 62. Чтобы определить правильно параметры потенциалов взаимодействия в плоском случае, необходимо выставить условия эквивалентности некоторых физических свойств поверхности тела в плоской и пространственной решетках. Такими могут быть следующие свойства:

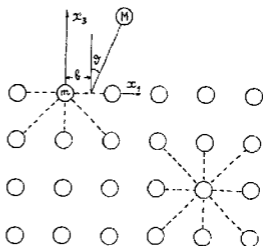


Рис. 62

а) атомы решетки находятся в положении равновесия в отсутствие взаимодействия с атомом газа, т.е. сумма сил, действующих на каждый атом тела, равна нулю;

б) энергия связи поверхностного атома для плоской решетки E_{s_2} равна энергии связи E_{s_3} для пространственной решетки;

в) период колебаний поверхностного атома в каком-либо направлении (например, по нормали к поверхности) τ_{n_2} в плоской решетке равен периоду колебаний атома в том же направлении τ_{n_3} для пространственной решетки.

Если атомы в решетке взаимодействуют по закону Морзе (1.21), то перечисленным условиям будут соответствовать равенства

$$\left. \begin{aligned} & \exp[-2c(2^{1/2}a-\sigma)] - \exp[-c(2^{1/2}a-\sigma)] + \\ & + 2^{-1/2} \{ \exp[-2c(a-\sigma)] - \exp[-c(a-\sigma)] \} = 0; \\ & 2c^2 D \{ 2 \exp[-2c(a-\sigma)] (1 - 1/ac) - \exp[-c(a-\sigma)] (1 - 2/ac) + \\ & + \exp[-2c(2^{1/2}a-\sigma)] (2 - 1/2^{1/2}ac) - \\ & - \exp[-c(2^{1/2}a-\sigma)] (1 - 1/2^{1/2}ac) \} = 4\pi^2 m / \tau_{n_3}^2; \\ & 2D \{ \exp[-2c(2^{1/2}a-\sigma)] - 2 \exp[-c(2^{1/2}a-\sigma)] \} + \\ & + 3D \{ \exp[-2c(a-\sigma)] - 2 \exp[-c(a-\sigma)] \} = E_{s_3}. \end{aligned} \right\} (4.6)$$

Решая систему (4.6), находим параметры потенциала D ; σ , c для внутреннего потенциала в плоском случае. Для внешнего потенциала эти же параметры определяются на основе комбинационного правила (1.24).

Число атомов в блоке может быть определено из сравнения времени t , за которое возмущение, вызванное на поверхности, отразилось от границ конечного объема и дошло до поверхностного слоя с временем взаимодействия τ_f налетающего атома с атомами тела. При выполнении условия $t > \tau_f$ атом газа, отразившись от поверхности, достигает зоны, в которой энергия взаимодействия с телом значительно меньше его кинетической энергии, быстрее, чем возмущение доходит до поверхностного слоя. Выполнение неравенства $t > \tau_f$ зависит от многих параметров взаимодействия, главным образом от μ , δ , ν . С уменьшением отношения масс μ при прочих равных условиях τ_f уменьшается, а это означает: чем меньше μ , тем меньшим количеством слоев решетки можно ограничиться. Предварительные оценки показывают, что при $\mu \leq 0,5$ и

$v \sim 10$ км/сек трех-четырех слоев достаточно при описании взаимодействия. Количество рассматриваемых атомов в слое оценивалось выше (§ 6 первой главы). Нетрудно заметить, что с увеличением угла падения ϑ количество атомов в слое возрастает. Вместе с этим, однако, при больших ϑ взаимодействие частицы газа с атомом тела слабое и поэтому можно ограничиться меньшим количеством слоев.

В плоской модели можно также учесть влияние на атом газа при взаимодействии тех атомов тела, которые не расположены в плоскости движений. Ввиду того что потенциальная энергия и силы очень быстро убывают с увеличением расстояния между частицами, при учете влияния всего тела можно ограничиться несколькими слоями атомов в глубь тела и несколькими слоями в плоскостях, параллельных плоскости движения частиц газа. В упомянутых выше работах Ерофеева предполагается, что при $\vartheta \leq 60^\circ$ решетка составлена из трех слоев по шесть атомов в слое, а при $60^\circ \leq \vartheta \leq 80^\circ$ решетка состоит из одного поверхностного слоя в двадцать атомов. Учтено также влияние двух слоев в глубь и двух слоев вправо и влево от плоскости движения дополнительных атомов. Если при вычислении коэффициентов аккомодации энергии и импульсов для наклонных и келобовых траекторий провести осреднение по точкам цели с весом b (где b — прицельный параметр), т.е. вычислять скорости после столкновения по формуле

$$v_{\text{ср}}^* = \left[\int_0^{a_1/2} v^*(b) b db \right] / \int_0^{a_1/2} b db,$$

то это будет моделировать осреднение по поверхности трехмерного кристалла в предположении, что отсутствуют зависимости осредняемых величин от азимутального угла φ .

Приведем некоторые результаты расчетов. Для нормального падения атома газа исследованы зависимости коэффициентов обмена от отношения масс μ , от шага плоской решетки a_1 , от характеристик твердого тела, от параметров внешнего потенциала и от энергии налетающего атома. Выбранные параметры взаимодействия приведены в табл. 12. Варианты I и II соответствуют решетке молибдена (Mo) с различными постоянными a_1 , а вариант III соответствует решетке железа (Fe). Параметры внешних потенциалов при взаимодействии молекулы азота без учета внутренней структуры с указанными решетками будут следующие:

- 1) $N_2 - Mo: D = 0,0964 \text{ эв}, c = 1,5223 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}, \sigma = 3,503 \text{ \AA};$
 2) $N_2 - Fe: D = 0,0692 \text{ эв}, c = 1,4600 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}, \sigma = 3,437 \text{ \AA};$

Значения коэффициентов аккомодации α_e и α_n , вычисленные при $E = 14,5 \text{ эв}$, приведены в табл. 13.

Из сравнения соответствующих результатов для вариантов I и II следует, что для одних и тех же внешних потенциалов взаимодействия коэффициент аккомодации энергии уменьшается при уменьшении расстояния между атомами в решетке. Если атомы в двух решетках удалены друг от друга на одно и то же расстояние, но внутренние потенциалы в этих решетках различные (варианты II и III), то вычисления показывают, что коэффициенты аккомодации в этом случае различаются не более 5%, в то время как зависимость коэффициентов от внешнего потенциала более существенна.

Результаты расчетов, иллюстрирующие зависимость $\alpha_e, \alpha_n, \alpha_\tau$ от параметра a_1 при наклонном падении с начальной энергией $E = 14,5 \text{ эв}$, приведены в табл. 14, из которой

Таблица 12

Номер варианта	$E_s \text{ (эв)}$	$\tau_n (\times 10^{13} \text{ сек})$	$a_1 \text{ (\AA)}$	$D \text{ (эв)}$	$c (\times 10^{-8} \text{ см}^{-1})$	$b \text{ (\AA)}$
I	6,762	1,9	3,14	1,8886	1,4153	3,2583
II	6,762	1,9	2,85	1,8344	1,4032	2,9845
III	4,192	1,6	2,85	1,1889	1,6552	2,9434

Таблица 13

μ	Вариант I		Вариант II		Вариант III	
	α_e	α_n	α_e	α_n	α_e	α_n
0,15	0,437	0,686	0,413	0,707	0,448	0,691
0,3	0,682	0,516	0,658	0,544	0,699	0,514
0,4	0,791	0,422	0,764	0,454	0,803	0,417
0,5	0,837	0,370	0,837	0,374	0,838	0,379

Таблица 14

θ°	Вариант I			Вариант II		
	α_e	α_n	α_τ	α_e	α_n	α_τ
15	0,632	0,536	0,100	0,618	0,552	0,160
30	0,523	0,543	0,340	0,518	0,539	0,390
45	0,426	0,516	0,510	0,424	0,524	0,526
60	0,219	0,475	0,739	0,185	0,426	0,793
70	0,105	0,328	0,886	0,089	0,307	0,903
80	0,031	0,158	0,972	0,031	0,144	0,974

видно, что уменьшение a_1 влияет на коэффициенты аккомодации так же, как увеличение угла падения.

Как и в одномерной модели, в плоском случае в такой же постановке может быть рассмотрено взаимодействие двухатомной молекулы (например, N_2) с поверхностью. Осреднение здесь производится по начальной ориентации молекулы и по прицельному параметру. Сопоставление вычисленных значений коэффициентов аккомодации при взаимодействии молекулы с поверхностью и результатов взаимодействия атомов с поверхностью показывает, что изменения в α_n и α_τ не превышают 12%, максимальные различия в α_e имеют место при $\vartheta = 60^\circ$ и равны 20%. Как видно, учет структуры молекулы может давать довольно значительные поправки к коэффициентам обмена, вычисленным в приближении одноатомного газа.

§ 4. Количественные результаты

Вследствие большого объема вычислительной работы при решении трехмерной задачи взаимодействия наибольшее количество результатов получено для кристалла с упругими связями при падении на него коллимированного пучка атомов с одинаковыми скоростями [90, 24]. Внешний потенциал моделируется, как правило, функцией (6-12) Леннарда-Джонса.

Из анализа результатов по множеству траекторий следует, что большая часть энергии, переданной решетке, сначала поглощается одним или двумя атомами. В то же время в процессе столкновения на обмен импульсом влияет значительно большее количество атомов решетки. Площадь поверхности блока решетки является важным параметром, особенно при очень малых углах падения частиц. Средние значения некоторых параметров взаимодействия представлены в табл. 15, из которой следует сильная зависимость результатов от числа траекторий N , использованных при вычислениях ($\mu = 0,5$; $\vartheta = 45^\circ$; $\varphi = 45^\circ$). Следует заметить,

Таблица 15

N	α_e	α_n	α_τ
2	0,090	0,235	0,169
8	0,140	0,312	0,224
18	0,136	0,510	0,180
32	0,132	0,514	0,106
72	0,139	0,541	0,093

что зависимость результатов от числа траекторий в основном определяется свойствами решетки и, например, при уменьшении шага решетки становится слабее.

На основании количественных результатов удается сделать заключение об относительном влиянии различных параметров на взаимодействие. В частности, Оуменом [91] при энергиях падения 0,1–15 эв проанализировано влияние на обмен импульсом и энергией кристаллической структуры, адсорбционного слоя и температуры решетки. Конфигурация решетки (автором рассмотрено восемь вариантов), азимутальный угол и температура тела (не слишком большая), как правило, не существенны. Адсорбционный слой заметно влияет на процессы обмена, даже монослой почти полностью изолирует атом газа от влияния решетки. Предложена полуэмпирическая формула для коэффициента аккомодации энергии, содержащая шесть параметров, включая эффект адсорбции и температуру тела. Рассчитано время эффективного взаимодействия, которое оказалось малым по сравнению со временем передачи энергии от одного атома решетки к другому даже при малых ($< 1,0$ эв) энергиях налетающего атома газа.

Сравнение эйнштейновской и дебаевской моделей решеток показало, что разница в результатах не превосходит 10% и пренебрежимо мала при малых временах взаимодействия. Из расчетов взаимодействия двухатомных (состоящих из одинаковых атомов) молекул газа с поверхностью гранецентрированного кубического кристалла [92] следует, что основная доля энергии при столкновениях передается одному или двум атомам решетки. Захват происходит в случае недостаточного импульса молекулы в направлении, перпендикулярном поверхности, даже если начальная энергия молекулы больше энергии связи с поверхностью. Отражение происходит более направленно, чем для атомов, что сказывается на величине коэффициента аккомодации тангенциальной составляющей импульса. Нормальная составляющая почти такая же, что и для одноатомных частиц. Доля передаваемой в решетку вращательной энергии пропорциональна начальной энергии, а возбуждение колебательной энергии за время столкновения происходит только тогда, когда начальная энергия много больше энергии диссоциации.

В другой работе этого же автора [93] сделана попытка привязать численный эксперимент к физическому. Исследовано отражение и поглощение инертных газов на кристалле серебра. Вычислены вероятности захвата и угло-

вое распределение отраженных атомов при энергиях от 0,06 до 7,8 эв. Сравнение с физическим экспериментом показывает, что теоретические вероятности захвата получаются для тяжелых атомов при низких энергиях гораздо больше экспериментальных. Возможно, это погрешности эксперимента, а может быть, и погрешности в выборе потенциалов в расчетах. Во всяком случае качественная картина распределения отраженных частиц по энергиям и общая тенденция других характеристик взаимодействия совпадают в расчетах и лабораторном эксперименте. С увеличением начальной энергии происходит размывание пучка отраженных частиц и образование нескольких пиков в распределении как ниже, так и выше зеркального. Теория жестких кубов получается при низких энергиях падающих частиц, а ожидаемый предел твердых сфер наблюдается при очень высоких энергиях.

Таблица 16

		Al	Cu	Fe	W
Ne	μ	0,7480	0,3176	0,3614	0,1098
	ν_E/ν	0,0719	0,0842	0,0708	0,0825
	ϵ_β	0,0005	0,0004	0,0003	0,0002
	α_0	1,4840	1,4020	1,1160	1,1190
Ar	μ	1,4810	0,6287	0,7153	0,2173
	ν_E/ν	0,0645	0,0840	0,0631	0,0827
	ϵ_β	0,0008	0,0006	0,0005	0,0004
	α_0	1,3330	1,2500	0,9846	1,0600
N ₂	μ	1,0380	0,4409	0,5016	0,1524
	ν_E/ν	0,0618	0,0803	0,0603	0,0792
	ϵ_β	0,0006	0,0005	0,0004	0,0003
	α_0	1,2750	1,1950	0,9510	1,0150
O ₂	μ	1,1860	0,5036	0,5730	0,1740
	ν_E/ν	0,0643	0,0838	0,0629	0,0825
	ϵ_β	0,0008	0,0006	0,0004	0,0004
	α_0	1,3270	1,2460	0,9818	1,0570

Приведем еще некоторые количественные зависимости [47, 94] характеристик взаимодействия от безразмерных параметров μ , α_0 , δ , φ , l , ν_E , ϵ_β , введенных в первой главе. Для различных пар атомов значения этих параметров, определенные по известным сведениям о потенциалах взаи-

модействия атомов твердого тела с использованием других табличных данных [95], приведены в табл. 16. Расчеты, выполненные для определения влияния на коэффициенты аккомодации шага решетки, типа кристалла и его ориентации по отношению к свободной поверхности, показали, что эти коэффициенты слабо зависят от типа кристалла и его ориентации. Имеется некоторая зависимость от удельного объема γ_0 решетки, т.е. объема, приходящегося в среднем на один атом кристалла (значение γ_0 равно a_1^3 для простой кубической решетки, $a_1^3/2$ - для ОЦК и $a_1^3/4$ - для ГЦК решеток). На рис. 63 приведены значения α_e как функции γ_0 при $\mu = 0,5$; $\nu_E = 1,0$; $\delta = 0^\circ$; $\epsilon_\beta = 0,0005$, где 1 - ОЦК (100); 2 - ОЦК (110); 3 - ГЦК (100); 4 - простая кубическая, грань (100).

Таблица 17

ν_E	ϵ_β	α_0	1/2	α_e	α_n
0,5	0,0004	0,8	75	0,802	0,652
1,0	0,0013	0,8	75	0,808	0,657
0,7	0,0004	0,8	150	0,771	0,613
1,0	0,0008	0,8	150	0,773	0,612
1,0	0,0004	0,8	300	0,758	0,602
0,8	0,0003	0,8	300	0,755	0,600
1,4	0,0004	0,8	600	0,755	0,604
1,8	0,0004	0,8	972	0,758	0,610
2,2	0,0004	0,8	1450	0,763	0,616
0,8	0,0003	1,0	300	0,795	0,678
1,0	0,0004	1,0	300	0,797	0,681
1,2	0,0006	1,0	300	0,799	0,682
1,0	0,0004	1,2	300	0,827	0,699
1,2	0,0006	1,2	300	0,828	0,701

В табл. 17 даны результаты расчетов, выполненных при $\mu = 0,5$, $\delta = 0^\circ$ и некоторых значениях параметров ν_E , ϵ_β , α_0 и l для грани ОЦК (100). Из сравнения величин α_e и α_n следует, что характеристики процесса взаимодействия зависят не от параметров ν_E и ϵ_β в отдельности, а от их отношения (которое пропорционально l). Это означает, что характеристическая температура твердого тела θ_D оказывает слабое влияние на взаимодействие, так как входящая в ϵ_β упругая постоянная κ зависит от массы атома твердого тела m и характеристической температуры его θ_D . Независимость коэффициентов аккомодации от $\kappa\theta^2$ (а следовательно, от θ_D) означает, что за время взаимодей-

вия энергия, передаваемая твердому телу, запасается главным образом в виде кинетической энергии атомов кристалла, которая переходит в потенциальную уже после отражения газового атома.

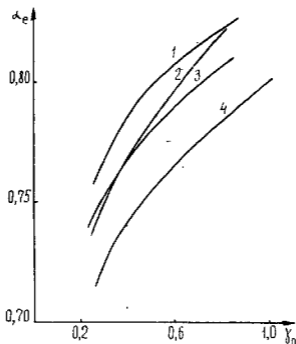


Рис. 63

Этим подтверждается справедливость эйнштейновской модели, более того, в качестве приближенной модели может быть использовано представление твердого тела системой свободных атомов ("упорядоченный газ").

Исследование угла отражения β' частицы при $\beta = 0^\circ$ показывает, что величина угла слабо зависит от параметра l . Так, например, для решетки ОЦК (100) при $\mu = 0,5$ и $\alpha_0 = 0,8$ получаем значения углов β' , которые приведены в табл. 18. Нетрудно заметить, что зависимость $\beta'(l)$ имеет тот же характер, что и зависимость $\alpha_e(l)$, однако минимум приходится на меньшие энергии.

Таблица 18

v_E	ϵ_β	$l/2$	$\beta' \text{ (рад)}$
0,5	0,0004	75	0,6519
1,0	0,0016	75	0,6634
0,7	0,0004	150	0,6095
1,0	0,0008	150	0,6117
1,0	0,0004	300	0,6145
1,4	0,0004	600	0,6275
1,8	0,0004	972	0,6351
2,2	0,0004	1450	0,6340

Используемая в упомянутой выше работе Ю.А.Рыжова и Д.С.Стриженова [94] физическая модель взаимодействия и метод расчета позволяют рассмотреть наклонное падение атома на поверхность, вообще говоря, только для не слишком больших значений δ , так как уже при $\delta > \pi/3$ становится несправедливым предположение о малости времени взаимодействия, требует перестройки и расширения выбранной блок атомов, а также возникают дополнительные трудности при осреднении характеристик процесса по азимутальному углу φ . Кроме того, для больших δ основную роль играют слабые взаимодействия, удовлетворительный расчет которых возможен только на основе квантовой механики. Таким образом, проблема взаимодействия при больших δ достаточно сложна и для решения ее необходимо усовершенствование метода счета во избежание грубых ошибок. Некоторые значения характеристик взаимодействия для нормального и наклонного падений приведены в табл. 19.

Таблица 19

μ	ν_E	δ°	α_e	α_n	α_τ	δ° (рад)
0,5	1,0	0	0,758	0,602	0,000	0,614
		30	0,643	0,499	0,370	0,682
		45	0,489	0,388	0,263	0,883
0,5	1,4	0	0,755	0,604	0,000	0,628
		30	0,652	0,498	0,431	0,632
		45	0,500	0,405	0,299	0,848
0,5	2,0	0	0,761	0,613	0,000	0,635
		30	0,669	0,507	0,501	0,649
		45	0,518	0,375	0,363	0,814
0,25	1,0	0	0,519	0,417	0,000	0,558
		30	0,428	0,330	0,299	0,618
		45	0,319	0,227	0,212	0,812

Таблица 20

δ°		α_e	α_n	α_τ
30	$\varphi = 22,5^\circ$	0,654	0,513	0,380
	Среднее по φ	0,643	0,499	0,370
45	$\varphi = 22,5^\circ$	0,491	0,385	0,273
	Среднее по φ	0,489	0,388	0,263

Зависимость от угла φ коэффициентов аккомодации, осредненных только по точкам цели, можно исследовать, не рассматривая все возможные значения φ от 0 до 2π .

Это следует из того, что все характеристики взаимодействия будут периодическими функциями от φ с периодом, определяемым симметрией кристалла. Например, для кубических кристаллов, ориентированных гранью (100), период будет равен $\pi/2$. Поскольку в этом случае плоскость $x_1 = x_2$ является плоскостью симметрии, то можно ограничиться интервалом $0 \leq \varphi \leq \pi/4$. В табл. 20 даны средние по φ значения коэффициентов аккомодации, а также их значения при среднем значении $\varphi = \pi/8$ для $\mu = 0,5$; $\nu_E = 1,0$; $\alpha_0 = 0,8$; $\epsilon_\beta = 0,0005$.

Количественные результаты, получаемые путем численных экспериментов даже в достаточно идеализированных условиях с множеством допущений, тем не менее претендуют на роль ориентиров в более сложных и точных расчетах. Ценность их поэтому весьма высока.

§ 5. Учет начального распределения

Рассмотрим взаимодействие атомов газа с решеткой ОЦК (111) в постановке § 1 четвертой главы при следующих предположениях [30]. Атомы в решетке связаны между собой упругими силами, пропорциональными величинам смещений из положений равновесия. Смещения и скорости атомов в кристалле в начальный момент являются случайными по величине и направлению. Начальные смещения распределены в относительных единицах на отрезке $(-0,1; 0,1)$, а максимальное значение начальной скорости атома решетки определяется через энергию связи атомов в решетке. Относительный шаг решетки α_0 примем равным единице. Положение атома газа в начальный момент времени разыгрывается на контрольной поверхности (т.е. на границе зоны свободного движения), которая удалена от плоскости $x_3 = 0$ на относительное расстояние $x_{3f} = 2$.

Взаимодействие между атомами газа и поверхности осуществляется согласно потенциалу (6-12) Лениарда-Джонса, и за линейный масштаб принимается параметр σ этого потенциала. Атомы газа имеют макроскопическую скорость v , направление вектора которой определяется углами θ, φ . Кроме того, атомы газа обладают максвелловским распределением по собственным скоростям \vec{c} , так что коэффициенты аккомодации для траектории при фиксированном начальном положении атома газа получаются осреднением по скоростям этого атома, имеющим распределение в виде

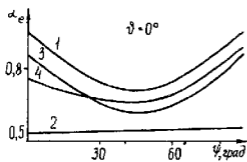


Рис. 64

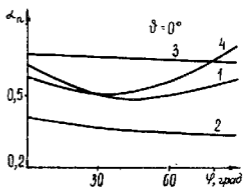


Рис. 65

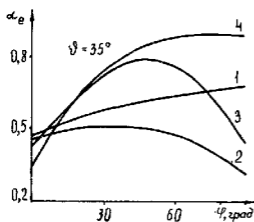


Рис. 66

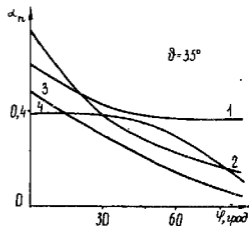


Рис. 67

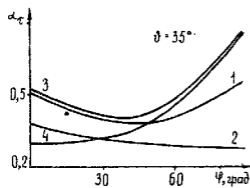


Рис. 68

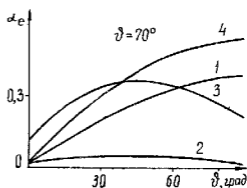


Рис. 69

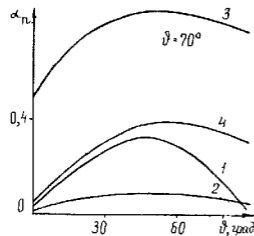


Рис. 70

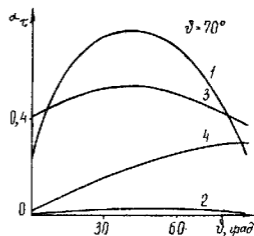


Рис. 71

$$F(\vec{c}) = (M/2\pi kT)^{3/2} \exp[-M(\vec{v} - \vec{c})^2/2kT].$$

Величина v макроскорости в начальный момент задается через параметр l по формуле $(2l\epsilon_\beta/\mu)^{1/2}$. Здесь T - температура, k - постоянная Больцмана, а коэффициенты $\alpha_e, \alpha_n, \alpha_\tau$, характеризующие обмен энергией и импульсом (нормальной и тангенциальной составляющими соответственно) между пучком атомов газа с заданной макроскопической скоростью и твердым телом, вычисляются после осреднения по всевозможным траекториям (или точкам цели).

В расчетах будем использовать следующие значения параметров: $\mu = 0,1 \div 0,5$; $\epsilon_\beta = 0,005$; $l = 10 \div 500$; $v/(2kT/M)^{1/2} = 8$; $\vartheta = 0^\circ \div 70^\circ$; $\varphi = 0^\circ \div 360^\circ$. Ограничение выбора значений φ при заданном ϑ только в первой четверти может быть оправдано лишь для не очень больших значений угла ϑ (до $30^\circ - 35^\circ$), в этом случае, как показали контрольные расчеты, картина взаимодействия обладает почти центральной симметрией; при значениях $\vartheta > 35^\circ$ в коэффициентах аккомодации появляется зависимость от азимутального угла φ .

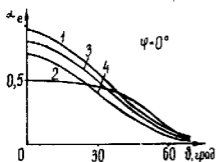


Рис. 72

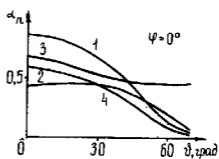


Рис. 73

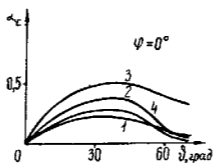


Рис. 74

Результаты расчетов представлены на рис. 64-74. Кривые 1 и 2 построены для значения $\mu = 0,1$, а 3 и 4 - для $\mu = 0,3$. Кривым 1 и 3 соответствует параметр $l = 10$, а для кривых 2 и 4 $l = 100$. Заметим, что зависимость коэффициентов аккомодации от начальной энергии неодина-

кова при различных значениях отношения масс μ . Например, если для $\mu = 0,1$ с увеличением начальной энергии коэффициент аккомодации энергии уменьшается, то для $\mu = 0,3$ уже появляется зависимость от ориентации начального вектора \vec{v} , и, как правило, почти для всех φ и ϑ с увеличением параметра l коэффициент α_e увеличивается. Контрольные расчеты дают подобную зависимость и для $\mu > 0,3$.

Коэффициенты α_τ и α_n более сложным образом зависят от l и μ , что следует из анализа кривых на соответствующих рисунках. Убывание коэффициентов α_e и α_n с увеличением угла ϑ довольно резкое, уменьшение по величине происходит на порядок при изменении ϑ от 0° до 70° . Однако к численным значениям α_e , α_τ и α_n для больших ϑ следует относиться с осторожностью, так как здесь растут погрешности тоже примерно на порядок.

Таким образом, качественная картина изменения значений коэффициентов аккомодации энергии, тангенциального и нормального импульсов, вычисленных с учетом коллективности взаимодействия и осреднения по точкам цели, несколько отличается от подобной картины для коллективного взаимодействия и отдельной траектории атома газа (без осреднения). Для небольших ϑ осредненные значения коэффициентов аккомодации количественно довольно близки к соответствующим значениям при парном взаимодействии и том же потенциале. При указанных параметрах взаимодействия осредненное время взаимодействия практически не зависит от выбранного набора параметров. Кроме того, коэффициенты аккомодации, вычисленные для индивидуальных траекторий, не имеют по величине большого разброса, вызываемого наличием максвелловского распределения набегающих молекул по собственным скоростям (максимальное отклонение от среднего значения для α_e составляет около 8%), что, очевидно, справедливо лишь для выбранного диапазона скоростей (порядка первой космической). Заметим, однако, что с увеличением угла ϑ эта зависимость становится ощутимой и, вероятно, для достаточно больших углов наклона набегающего потока ($\vartheta \geq 70^\circ$) поправка к коэффициентам аккомодации будет уже сравнима с величиной этих коэффициентов.

§ 6. Усложнение динамики решетки

На примере одномерной модели взаимодействия, а также в плоской задаче мы отмечали, что характеристики

взаимодействия находятся в зависимости от характера связи атомов в решетке. В этом параграфе будем исследовать эту зависимость, если в качестве потенциальной функции связи в решетке принят потенциал Морзе с параметрами, выбранными в соответствии с реальными свойствами кристаллических решеток различных материалов (Fe, Mo, W) [19].

Внешний и внутренний потенциалы запишем в виде

$$V(R) = \epsilon[(\sigma_l/R)^{12} - (\sigma_l/R)^6];$$

$$V_1(r) = D\{\exp[-2c(r - \sigma_m)] - 2\exp[-c(r - \sigma_m)]\}.$$

При обезразмеривании уравнений и переменных используем характерное время t^0 , за которое выберем отношение R^0/v , где R^0 и v - расстояние от начала координат и скорость атома газа в момент времени $t = 0$. Далее полагаем

$$t = \tau t^0; R_{ijk} = \rho_{ijk} \sigma_l; R_0 = \rho^0 \sigma_l; v^2 = v_E^2 \epsilon \mu / M;$$

$$D = \delta_1 \epsilon; \sigma_m = \beta_1 \sigma_l; \gamma_1 = c \sigma_l; V = 24 \omega \epsilon; V_1 = 2 \omega_1 D c \sigma_l.$$

Правые части уравнений движения (4.1) будут тогда содержать, в зависимости от потенциала, производные $d\omega/d\rho = \rho^{-7} - 2\rho^{-13}$ или $d\omega_1/d\rho = \exp[-\gamma(\rho - \beta)] - \exp[-2\gamma(\rho - \beta)]$, умноженные на безразмерные коэффициенты $K = 24\rho^{02}/\mu v_E^2$, $K_0 = 24\rho^{02}/v_E^2$, $K_1 = 28\gamma\rho^{02}/v^2$. Исходя из реальных значений остальных параметров, будем иметь $K \sim 10^{-1}$, $K_0 \sim 10^{-2}$, $K_1 \sim 10^{-4}$. Безразмерный параметр v_E зависит от μ , значения для него даны в табл. 21. Численные значения других параметров приведены в табл. 22, где δ , β , γ относятся

Таблица 21

μ	ν (км/сек)	6	8	10	12	14
0,1		114,8	153,1	191,3	229,6	267,9
0,3		66,3	88,4	110,5	132,6	154,6
0,5		51,3	68,4	85,5	102,7	119,8
0,7		43,4	57,8	72,3	86,8	101,2
0,9		38,3	51,0	63,8	76,5	89,3

Таблица 22

	μ	α_0	δ_1	β_1	γ_1	δ	β	γ
$N_2 - Fe$	0,500	0,773	150,0	0,800	6,124	8,710	0,930	5,402
$N_2 - Mo$	0,292	0,849	238,0	0,880	5,237	8,690	0,990	5,301
$N_2 - W$	0,162	0,853	365,0	0,676	11,100	63,000	0,405	18,500

ся к тому случаю, когда внешний потенциал тоже типа Морзе.

При решении системы уравнений движения отражение будем определять по выходу частицы газа на контрольный уровень ($x_3 = x_{3f} = 2$), а временной захват контролируется тем, что вертикальная координата не становится отрицательной. Если же вертикальная координата сохраняет отрицательное значение и за пределами мишени, то будем считать, что происходит захват атома газа. Предполагается, что блок взаимодействующих атомов содержит $4 \times 4 \times 3 + 1$ атомов и отсутствует распределение по собственным скоростям молекул газа. Расчеты для блока больших размеров не дают заметного изменения в результатах, а время счета увеличивается примерно вдвое, если добавить к блоку с трех сторон по одному слою атомов.

Некоторые траектории при нормальном падении, характерные для взаимодействия при различных наборах параметров с внешним потенциалом Леинарда-Джонса и внутренним Морзе, приведены на рис. 75-80. Сравнение траекторий на каждом из рис. 75 и 76 показывает, как меняется время взаимодействия в зависимости от отношения масс, с одной стороны, и от величины начальной скорости атома газа с другой. На рис. 77 приведены траектории при одном значении $\mu = 0,5$. Типичная траектория с временным захватом приведена на рис. 78 ($\mu = 0,9$). Зависимость от шага решетки отражена на рис. 79, где --- - $\alpha_0 = 1,0$; — - $\alpha = 0,8$. Заметим, что в случае $\alpha_0 = 1,0$ возможен временной захват, чего при прочих равных условиях нет при более плотной решетке ($\alpha_0 = 0,8$). Рис. 80 представляет собой сводный график траекторий с внешним потенциалом Морзе при $v = 6$ км/сек, $\mu = 0,1 \div 0,9$ (кривые 1-5), $v = 8$ км/сек, $\mu = 0,1 \div 0,9$ (кривые 6-10) и при $v = 10$ км/сек, $\mu = 0,1; 0,3; 0,5$ (кривые 11-13). Как правило, тяжелые атомы временно захватываются.

Представляет интерес сравнение времени столкновений в зависимости от начальной скорости и отношения масс. Соответствующие кривые приведены на рис. 81, 82.

Расчеты показали устойчивую тенденцию к уменьшению коэффициентов аккомодации энергии α_e и нормального импульса α_n с увеличением начальной скорости, о чем наглядно иллюстрирует рис. 83 (1 - $\mu = 0,5$; 2 - $\mu = 0,7$; 3 - $\mu = 0,9$). На рис. 83 и последующих 84-87 α_n обозначена пунктирной линией, α_e - сплошной. Увеличение коэффициентов аккомодации происходит также с увеличением отношения масс (рис. 84), где кривые 1, 2, 3, 4, 5 соответ-

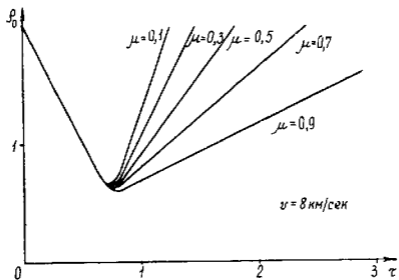


Рис. 75

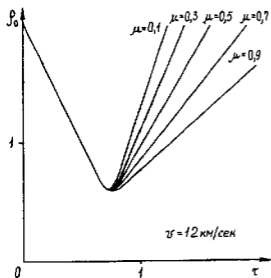


Рис. 76

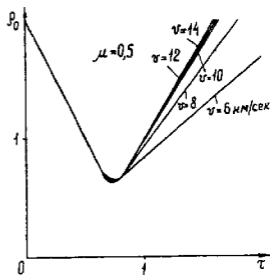


Рис. 77

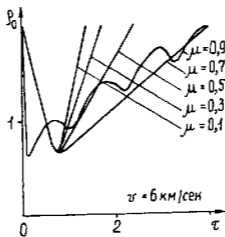


Рис. 78

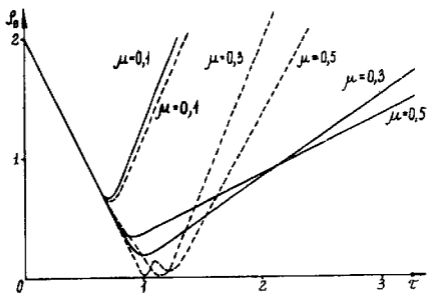


Рис. 79

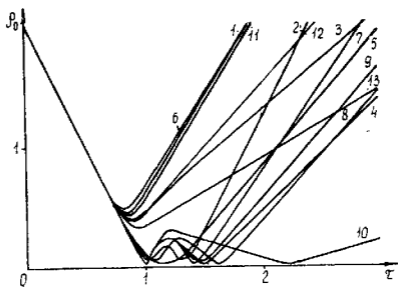


Рис. 80

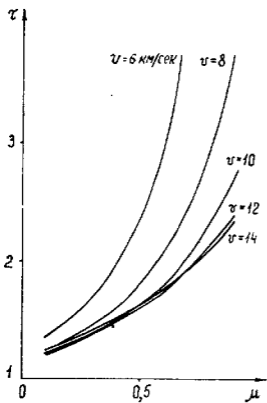


Рис. 81

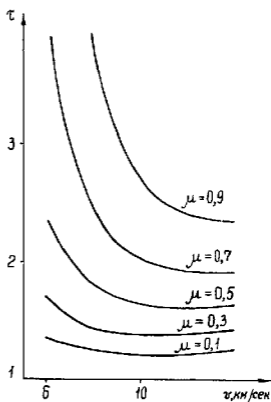


Рис. 82

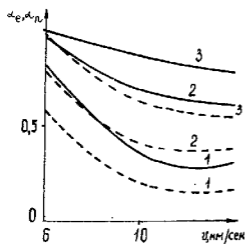


Рис. 83

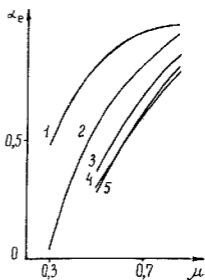


Рис. 84

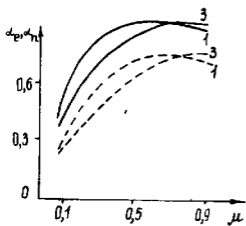


Рис. 85

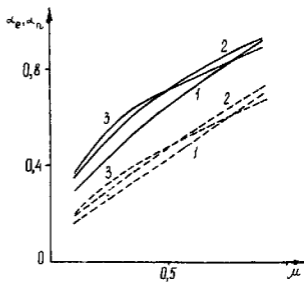


Рис. 86

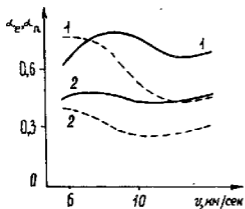


Рис. 87

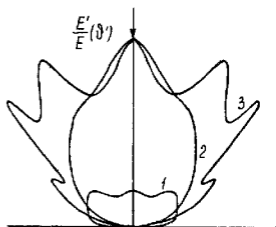


Рис. 88

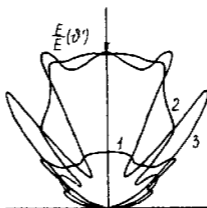


Рис. 89

вуют скоростям $v = 6, 8, 10, 12, 14$ км/сек. Если в качестве внешнего потенциала взята функция Морзе, то при $\alpha_0 = 1,0$ коэффициенты аккомодации для атомов с $\mu > 0,5$ слабо зависят от μ (рис. 85), а при $\alpha_0 = 0,8$ зависимость α_e , α_n от μ почти линейная (рис. 86). На этом рисунке, как и на предыдущем, кривые 1, 2, 3 получены, соответственно, при значениях $v = 10, 12, 14$ км/сек. Величины коэффициентов аккомодации при трех значениях плотностей решетки ($\alpha_0 = 0,8; 1,0; 1,2$) и нескольких значений начальной скорости приведены в табл. 23. Из сопоставления этих величин следует, что нет выраженной зависимости от плотности упаковки и коэффициенты аккомодации в целом достаточно близки по своим значениям для различных значений α_0 .

На рис. 87 приведены коэффициенты α_e и α_n для пар $N_2 - Fe$ (кривые 1) и $N_2 - Mo$ (кривые 2). В обоих случаях в качестве внешнего потенциала использована функция Морзе.

Сравнение полученных результатов с аналогичными результатами для гармонической решетки показывает, что решетка с экспоненциальным потенциалом взаимодействия является более мягкой и допускает проникновение атомов газа или, в лучшем случае, их задержку на поверхности

Таблица 23

α_0	v (км/сек)	10		12		14	
	μ	α_e	α_n	α_e	α_n	α_e	α_n
0,8	0,1	0,301	0,164	0,341	0,188	0,356	0,198
	0,3	0,476	0,277	0,562	0,338	0,600	0,361
	0,5	0,648	0,415	0,720	0,477	0,719	0,471
	0,7	0,795	0,550	0,846	0,608	0,800	0,571
	0,9	0,925	0,700	0,937	0,730	0,895	0,678
1,0	0,1	0,380	0,213	0,388	0,218	0,385	0,216
	0,3	0,720	0,478	0,702	0,458	0,702	0,455
	0,5	0,928	0,700	0,874	0,656	0,854	0,625
	0,7	0,935	0,760	0,927	0,730	0,935	0,759
	0,9	0,826	0,708	0,900	0,710	0,924	0,786
1,2	0,1	0,360	0,200	0,361	0,201	0,367	0,205
	0,3	0,669	0,430	0,646	0,406	0,665	0,422
	0,5	0,835	0,613	0,821	0,579	0,812	0,568
	0,7	0,935	0,745	0,945	0,740	0,922	0,724
	0,9	0,960	0,840	0,995	0,870	0,990	0,850

(образование адсорбционного слоя) практически при всех отношениях масс и значениях начальной энергии, за исключением чисто лобовых столкновений. Время взаимодействия увеличивается, но и передача энергии в глубь решетки замедляется, так что размеры блока, который с заданной точностью участвует в столкновении, не изменяются. Общая тенденция - увеличение средних коэффициентов аккомодации по сравнению с их значениями для гармонической решетки, главным образом за счет поглощения решеткой большего количества атомов. Например, осредненные коэффициенты аккомодации, полученные для решетки Fe со связями Морзе и внешнем потенциале $N_2 - Fe$ Морзе для скоростей $v = 6$ и 8 км/сек и $\beta = 15^\circ$, имеют соответственно значения $\alpha_e = 0,371$ и $0,327$, $\alpha_n = 0,213$ и $0,180$, и коэффициент аккомодации касательного импульса $\alpha_\tau = 0,128$ и $0,177$, отличаясь таким образом от коэффициентов аккомодации, вычисленных для гармонической решетки, лишь на несколько процентов. Расчет для кристалла с упругими силами взаимодействия для рассмотренного выше варианта дает $\alpha_e = 0,352$ и $0,327$; $\alpha_n = 0,196$ и $0,169$; $\alpha_\tau = 0,119$ и $0,169$. Зависимость же коэффициентов аккомодации от потенциала газ-поверхность более сильная. Соответствующие значения коэффициентов аккомодации для варианта $N_2 - Fe$, но с внешним потенциалом Лейнарда-Джонса будут следующие: $\alpha_e = 0,542$ и $0,465$, $\alpha_n = 0,282$ и $0,203$; $\alpha_\tau = 0,171$ и $0,175$.

От типа внутреннего потенциала зависят не только значения средних коэффициентов аккомодации, но и распределения отраженных частиц по направлению и величине скорости [86]. На рис. 88 приведены индикатрисы рассеяния, получаемые при взаимодействии с кристаллами Fe, Mo и W молекул азота при скорости $v = 10$ км/сек и нормальном падении ($\beta = 0$). Рис. 88 соответствует тому случаю, когда внутренний потенциал является гармоническим. Кривые 1, 2, 3 относятся соответственно к решеткам Fe, Mo, W ($\mu = 0,50$; $0,29$; $0,15$). Аналогичные кривые, полученные для внутреннего потенциала Морзе, изображены на рис. 89. Гармонические связи как бы сглаживают поверхность и индикатриса более выпукла (рис. 88), чем в случае внутреннего потенциала Морзе (рис. 89). Многопиковость определяется в основном структурой решетки, а величина пиков зависит от отношения масс. С увеличением μ атом газа уже не "ощущает" тонкой структуры поля сил над кристаллом и индикатриса сглаживается.

§ 7. Качественные выводы

Несмотря на относительную немногочисленность количественных результатов по решению задачи рассеяния атомов на решетках в многомерной постановке и на ограниченность схем, которые использованы при моделировании явления с помощью ЭВМ, на основании данных этой и предыдущих глав можно сделать некоторые качественные заключения^{*)}.

Во-первых, основными параметрами взаимодействия являются отношение масс μ , угол падения ϑ и энергетический параметр l . Последний фиксирует глубину ямы внешней потенциальной функции и начальную скорость атома газа. Остальные параметры также влияют на значения коэффициентов аккомодации и других характеристик взаимодействия, но в меньшей степени. Распределение по азимутальному углу вылета частиц после отражения имеет острый пик в плоскости падения, который становится резче с увеличением l и ϑ . Учет колебательной энергии атомов решетки, агармоничности сил взаимодействия, а также увеличение шага решетки α_0 приводят к увеличению обмена энергией.

Во-вторых, индикатриса рассеяния I_{ϑ} имеет околосредний максимум, который может быть как выше, так и ниже зеркального луча. С увеличением ϑ и μ уменьшается дисперсия I_{ϑ} . Кратные пики индикатриса рассеяния имеет практически во всем диапазоне энергий. С ростом колебательной энергии решетки в целом индикатриса сдвигается ближе к нормали. Многопиковость усиливается с уменьшением колебательной энергии решетки и уменьшением величины параметра l , а также с увеличением ϑ . На распределение отраженных частиц влияют также вид внутреннего потенциала и структура решетки.

В-третьих, при увеличении параметра μ обмен энергией увеличивается, а с увеличением угла ϑ убывают α_e и α_n . Расчетные кривые зависимости коэффициента аккомодации α_e от начальной энергии (например, параметра V_E) похожи на типичную экспериментальную (рис. 90). Точка a на оси абсцисс соответствует температуре поверхности, а точка b - минимальному значению коэффициента аккомодации энергии $\alpha_{e \min}$.

В-четвертых, зависимость обмена энергией и импульсом от точек цели достаточно сильна, так что для получе-

^{*)} См. также [97, 98].

ния средних значений коэффициентов аккомодации на элементарной площадке, а также при вычислении индикатрисы рассеяния требуется расчет большого количества траекторий ($\sim 10^3 - 10^4$).

И наконец, в-пятых, с уменьшением параметра μ число атомов N в блоке эффективного взаимодействия приближается к единице. Это происходит тем быстрее, чем больше l .

Далее, все теоретические модели взаимодействия, которые используются в численных экспериментах, получают-

ся варьированием следующих основных свойств твердого тела: 1) размерности блока атомов стенки; 2) размеров этого блока; 3) начального состояния и вида связи атомов в решетке, свойств молекул газа, таких, как вид функции распределения по скоростям и возможность нелобовых столкновений, а также типа потенциала взаимодействия между атомами газа и тела.

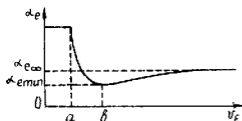


Рис. 90

При сопоставлении различных моделей на первый взгляд кажется, что больше других проигрывают одномерные модели взаимодействия, во всяком случае до тех пор, пока нет экспериментальных данных, которые были бы в состоянии в какой-то степени оправдать эти модели. Однако, несмотря на искусственность одномерной картины взаимодействия, сравнение результатов расчета с трехмерными моделями показывает, что основные качественные зависимости коэффициентов обмена энергией и импульсом от начального состояния, вида связи атомов в решетке и типа потенциала взаимодействия между атомами газа и стенки для этих моделей очень близки. Преимущество одномерной задачи в простоте постановки и вычислений.

Разумеется, все сказанное выше относится к лобовым, нормальным к поверхности столкновениям. Поэтому в тех задачах, где рассматриваются различные углы падения молекул газа и допускаются нелобовые столкновения, необходимо принимать во внимание трехмерность кристалла, с которым происходит взаимодействие. Изучение индивидуальных траекторий достаточно для выяснения качественной картины взаимодействия, практический же интерес представляют, очевидно, количественные результаты, которые получаются осреднением по таким параметрам, как точки

цели и собственные скорости газовых частиц, т.е. только при решении трехмерной задачи.

Приведенная здесь схема решения трехмерных задач допускает возможность осреднения характеристик взаимодействия по точкам цели, а также учета распределения по собственным скоростям для газовых молекул, так что вычисление осредненных значений коэффициентов аккомодации уже не вызывает принципиальных трудностей, независимо от набора параметров взаимодействия (включая тип потенциала и кристаллической решетки). Лишь для больших значений угла падения ($\sim \pi/2$) приведенную выше схему расчета следует несколько видоизменить.

Учитывая большой объем вычислений, который необходимо провести для каждого набора параметров, а также сильную зависимость коэффициентов α_e , α_r , α_n от точек цели по сравнению с зависимостью от собственных скоростей атомов газа, представляется возможным осреднение по собственным скоростям производить только при больших θ (затрачивая при этом минимальное количество вычислений и времени на осреднение по точкам цели). Полная качественная (да и количественная) картина взаимодействия при описании явления на уровне коэффициентов аккомодации может быть выявлена лишь после детального просчета по указанной схеме для возможно больших наборов параметров взаимодействия с последующим сравнением с экспериментальными результатами. Современная вычислительная техника позволяет провести такого рода расчеты.

В большинстве рассмотренных выше задач при моделировании явления взаимодействия разреженного газа с твердой поверхностью предполагалось, что поверхность чистая, т.е. отсутствуют адсорбированные атомы. Если же задать связь начального атома с соседними таким же самым потенциалом, что и связь атома газа с атомами стенки, и положить отношение масс атома газа и начального атома $\mu_1 = M/m_0$ равным единице, то в какой-то степени можно имитировать взаимодействие с адсорбированным атомом (или даже - при минимальных модификациях схемы - с адсорбционным слоем). Именно так мы до сих пор и поступали. Следует, однако, отметить, что такая схема является слишком идеализированной, поскольку не учитываются реальная структура и силы взаимодействия в адсорбционном слое. Очевидно, вместе с улучшением схемы взаимодействия с адсорбционным слоем необходимо уточнение потенциалов взаимодействия, которые до сих пор в теоретических моделях выбираются либо интуитивно с уче-

том математических удобств, либо опираясь на нестрогое обоснование.

Второе предположение, которое использовано в моделях взаимодействия, — это допущение об отсутствии шероховатостей на поверхности. В литературе встречаются работы, посвященные учету шероховатости в задачах взаимодействия, однако в этих работах либо делается попытка построить негладкую поверхность, либо рассматривается взаимодействие с ней при заданных коэффициентах аккомодации. Комплексная задача еще ждет своего решения. Заметим, что учет шероховатости при теоретическом вычислении коэффициентов обмена импульсом и энергией является наиболее важным уточнением в задаче взаимодействия разреженного газа с поверхностью обтекаемых тел.

Окончательный выбор теоретической модели взаимодействия, независимо от изящества ее или удобства в практических расчетах, все-таки остается за экспериментом. Лишь согласование результатов чисто выполненного эксперимента и данной теоретической модели может дать право на жизнь этой модели. Тем не менее все другие модели на данном этапе имеют огромное практическое значение, они полезны как ориентировочные для выявления типичных закономерностей в тех или иных определенных условиях.

Глава пятая

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

§ 1. Столкновение атома с поверхностью

Описание взаимодействия молекул и атомов газа с атомами поверхности средствами классической механики является достаточно точным в широком диапазоне энергий. Квантовомеханические эффекты появляются для очень малых или очень больших значений энергии взаимодействия. Например, теоретическое описание столкновения частиц при тепловых скоростях или же при энергиях, достаточных для возбуждения внутренних степеней свободы, возможно только средствами квантовой механики.

В квантовой механике состояние физической системы полностью определяет волновая функция Ψ , задание которой не только описывает все свойства системы в некоторый данный момент времени, но определяет ее поведение также и во все последующие моменты времени. Соотношение между производной $\partial\Psi/\partial t$ и функцией Ψ выражается через гамильтониан H системы [19]

$$i\hbar\partial\Psi/\partial t = H\Psi. \quad (5.1)$$

Если вид гамильтониана известен, то уравнение (5.1), называемое волновым, определяет волновые функции данной физической системы. Выбирая гамильтониан, мы на математическом языке формулируем все особенности той системы, которую рассматриваем. В частности, можно рассматривать систему с той или иной степенью приближения к действительности. Именно вид гамильтониана определяет модель сталкивающихся частиц.

После подстановки выражения для \bar{H} через операторы кинетической и потенциальной энергии в (5.1) получим волновые уравнения для соответствующих систем. Например, волновое уравнение для частицы во внешнем поле будет

$$i\hbar \partial \Psi / \partial t = -\hbar^2 \Delta \Psi / 2M + V(x, y, z) \Psi, \quad (5.2)$$

а уравнение, определяющее стационарные состояния, принимает вид

$$\hbar^2 \Delta \psi / 2M + [E - V(x, y, z)] \psi = 0, \quad (5.3)$$

где V — потенциальная, а E — кинетическая энергия, Δ — оператор Лапласа, ψ — функция только координат x, y, z , M — масса частицы, \hbar — постоянная Планка ($\hbar = 1,054 \cdot 10^{-27}$ эрг \cdot сек). Уравнения (5.2) и (5.3) называются уравнениями Шредингера.

Задача взаимодействия в квантовой механике сводится к решению соответствующего уравнения Шредингера. Получаемая волновая функция может быть использована для исследования упругого рассеяния частиц силовым центром или системой центров (в частности, упругого отражения от поверхности кристалла), вычисления вероятностей перехода при неупругих столкновениях, т. е. при передаче энергии от одной частицы к другой или же при обмене энергией между различными степенями свободы, а также при вычислении коэффициентов аккомодации энергии (как суммарных, так и связанных с энергиями отдельных степеней свободы).

Если предположить, что потенциальная энергия взаимодействия двух атомов в решетке является функцией только их межатомного расстояния, то путем некоторого преобразования (см. [98]) гамильтониан кристалла можно представить приближенно, выписать волновое уравнение для нормально падающего на поверхность атома газа и вычислить долю S_r упруго отраженных частиц. Получаем

$$S_r = 1 - 3\pi^2 \mu (T/\theta_D)^2 (T_s/\theta_D) (1+b)^{-1} [1 - (1 - \theta_D/T)^b],$$

где θ_D — характеристическая температура твердого тела, $b = 4\pi/\lambda B$, λ — длина волны де Бройля, B — постоянная в потенциале $V(r) = a \exp(Br)$. Второй член в последней скобке можно опустить, если $\theta_D/T > 1$.

Расчеты, выполненные в случае отражения атомов водорода от кристалла LiF, дают для S_r при комнатной температуре значение 0,9, что является выше, чем в экс-

периментах. Это можно объяснить тем, что экспериментальные данные занижаются из-за адсорбции газовых атомов поверхностью.

При замене твердого тела одномерным квантовым осциллятором методом возмущений может быть получена формула для коэффициента аккомодации энергии в виде [100]

$$\alpha_e = \pi^2 \mu \chi (\theta_D / T) \chi_1 (1/V), \quad (5.4)$$

где χ и χ_1 — некоторые функции.

Эта формула справедлива лишь при значениях $S_T \sim 1$, т. е. когда сами коэффициенты аккомодации малы. Выражение (5.4) качественно правильно отражает зависимость α_e от температуры, что подтверждается экспериментальными данными [101, 102].

Если провести осреднение по всем возможным состояниям атома твердого тела, то для коэффициента аккомодации энергии окончательная формула имеет вид [103]

$$\alpha_e = \mu^3 (c/h\nu_0)^2 \chi_2 (\theta_D/T). \quad (5.5)$$

Здесь предполагается, что частотный спектр твердого тела такой же, как и в эйнштейновской теории теплоемкости, а газовые атомы имеют одномерное максвелловское распределение по энергиям. Потенциал взаимодействия между атомами газа и поверхностью имеет вид барьера высотой c . Функция $\chi_2 (\theta_D/T)$ табулирована, $h = 2\pi\hbar$. Формула (5.5) получается как сумма частичных коэффициентов аккомодации, вычисленных по вероятностям элементарных переходов.

В численных расчетах величина c подбиралась таким образом, чтобы получить совпадение с экспериментальными данными при комнатной температуре ($c = 1,47 \text{ эв}$ для He — W и $c = 0,47 \text{ эв}$ для He — Ni). Зависимость $\alpha_e(T)$ (при $T - T_s \rightarrow 0$) показана на рис. 91. Характерными являются максимумы при $T \sim 170^\circ \text{K}$ для вольфрама и при $T \sim 210^\circ \text{K}$ для никеля. Причину такой зависимости можно искать либо в предположениях относительно частотного спектра твердого тела, либо в численных значениях параметров потенциала. Расчеты, проведенные с другими потенциалами, дают лучшие результаты, тем не менее, например, использование в расчетах потенциала Морзе с параметрами, выбранными таким образом, чтобы получить совпадение с экспериментальными данными, приводит к тому, что значения этих параметров являются нереальными.

Расчеты, выполненные с использованием экспоненциального потенциала отталкивания для модели, в которой частотный спектр твердого тела принимается таким же, как и в дебаевской теории теплоемкости, согласуются с экспериментом при параметрах потенциалов гораздо более близких к действительности, чем в случае предположения об эйнштейновском спектре твердого тела [104, 105]. В такой модели осреднение коэффициента аккомодации производится по всем частотам твердого тела. Получается, что с ростом характеристической температуры твердого тела величина коэффициента аккомодации α_e заметно уменьшается.

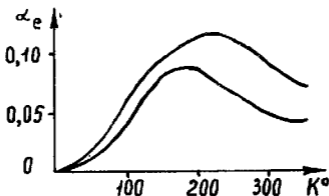


Рис. 91

К работам, посвященным исследованию взаимодействия атомов с поверхностью методами квантовой механики, относится также серия статей Леннарда-Джонса и его сотрудников. В них в основном изучаются явления адсорбции. Одна из этих работ, выполненная Девоншайром [106], посвящена вычислению коэффициента аккомодации и является наиболее общей из всей серии. Предположения в основном те же, что и в цитированных выше исследованиях. Приведены результаты расчета коэффициента аккомодации для гелия и неона на вольфраме при различных параметрах потенциала взаимодействия Морзе.

Во всех перечисленных работах и в ряде других предполагается, что обмен энергией между падающей частицей и атомом твердого тела ограничен одним квантом. Тем не менее более тщательный анализ [107] показывает, что даже тогда, когда в кристалле в результате взаимодействия возникает несколько фононов одновременно, теория возмущений первого порядка все же может давать хорошие результаты. Во всех упомянутых ра-

ботах в одномерной постановке аккомодация энергии рассматривается в условиях, когда температуры твердого тела и газа близки, и используется множество различных потенциалов взаимодействия. Была показана важность сил притяжения и адсорбции на поверхности, что вызвало необходимость уточнения потенциалов взаимодействия.

§ 2. Коэффициенты аккомодации для двухатомного газа

При столкновениях двухатомных молекул между собой или двухатомной молекулы с твердым телом, представимом в виде набора осцилляторов, имеется возможность передачи не только поступательной, но и внутренней (колебательной или вращательной) энергии от одной молекулы к другой, а также обмен энергией между различными степенями свободы. В случае взаимодействия молекулы одноатомного газа с поверхностью передачу поступательной энергии можно характеризовать одним коэффициентом аккомодации. Если есть обмен между внутренними степенями свободы, то удобно ввести два коэффициента аккомодации: один - связанный с передачей поступательной энергии и другой - связанный с передачей внутренней энергии.

Определим температуры T_t и T_i , связанные с поступательной и внутренней энергиями E_t, E'_t, E_i, E'_i набегающих и отраженных молекул соотношениями [108] $E'_t/E_t = T_t/T_g, E'_i/E_i = T_i/T_g$. Тогда получаем для коэффициентов аккомодации, связанных с обменом поступательной и внутренней энергией соответственно, следующие формулы:

$$\alpha_t = \epsilon_t T / (T_s - T), \quad \alpha_i = \epsilon_i T / (T_s - T), \quad (5.6)$$

где $\epsilon_t = (E'_t - E_t)/E_t$, $\epsilon_i = (E'_i - E_i)/E_i$ - относительное изменение при столкновении поступательной и внутренней энергии соответственно, T_s - температура поверхности.

Если пользоваться при решении уравнения Шредингера методом возмущений, то решение будет тем точнее, чем ближе температуры поверхности и газа. В этом случае в соотношениях (5.6) необходимо сделать предельный переход при $T_s \rightarrow T$.

Каждая молекула газа находится в некотором квантовом состоянии κ , характеризуемым вращательным числом l и колебательным числом s , а атомы твердого тела могут находиться в различных колебательных состояниях с квантовым колебательным числом n . Поступательная энергия молекулы после столкновения, т.е. после обмена энергией между молекулой и осциллятором и перехода системы в новое квантовое состояние (κ', κ') , будет $E'_t = E_t + (n - n')h\nu + E_\kappa - E_{\kappa'}$, ν - частота осциллятора.

Обозначим через $p(E_t; \kappa, n; \kappa', n') = p(E_t; l, s, n; l', s', n')$ вероятность того, что при столкновении молекулы газа, обладающей поступательной энергией E_t , с атомом твердой поверхности изменяется: вращательное квантовое число молекулы с l на l' , колебательное квантовое число молекулы с s на s' , а колебательное квантовое число атома поверхности с n на n' . Происшедшее в результате столкновения изменение суммарной поступательной и внутренней энергии вычисляется через вероятности переходов.

В приближенной постановке можно рассматривать раздельно поступательное, колебательное и вращательное движения и таким образом представить изменение энергии молекул газа в виде ряда элементарных актов. Это предположение означает, что обмен вращательными и колебательными квантами происходит независимо один от другого. В таком случае коэффициенты аккомодации будут выражены в виде сумм некоторого числа слагаемых, каждое из которых представляет элементарный вклад в обмен энергией.

Разбиение коэффициента аккомодации на слагаемые будет зависеть от разбиения вероятности перехода в новое состояние на вероятности элементарных одноквантовых переходов [81]. Несложно подсчитать, что если твердое тело представить набором осцилляторов, то возможны 18 случаев изменения энергии, описываемых вероятностями переходов p_1, \dots, p_{18} . Из них половина соответствует взаимно обратным (по отношению к изменению колебательной энергии осциллятора) переходам, обозначим их четными индексами. Предполагается, что при каждом столкновении происходит переход осциллятора из одного состояния n в другое n' (или $n' \rightarrow n$ при обратных столкновениях). Вероятности переходов, при которых не изменяется ни колебательная, ни вращательная энергия молекулы, обозначим через p_1 и p_2 .

Переходы типа p_1 и p_2 дают вклад только в α_i , но не в α_i' ; все остальные переходы дают вклад как в α_i , так и в α_i' . К ним относятся, например, переходы, при которых колебательная энергия осциллятора и вращательная энергия молекулы либо обе уменьшаются, либо обе увеличиваются, либо колебательная энергия осциллятора убывает, а вращательная энергия молекулы возрастает, и наоборот.

Частичный коэффициент accommodations $\alpha_i(1,2)$, который связан лишь с обменом поступательной энергией, примет вид

$$\alpha_i(1,2) = [n/k^2 T(T_s - T)] \int_0^{v_0} \sum_{n > n'; k} v(n - n') a_n b_k Q(n, n', v, T_s, T) P(k, n; k, n'; T) \delta(v) dv,$$

где

$$Q(n, n', v, T_s, T) = 1 - \exp[-(n - n')(hv/k)(1/T_s - 1/T)];$$

$$P(l, s, n; l', s', n', T) = \int_0^{\infty} \exp(-E_t/kT) p(E_t; l, s, n; l', s', n') dE_t;$$

$\delta(v)dv$ - доля нормальных колебаний в кристалле с частотой в интервале $(v, v + dv)$, v_0 - предельная частота.

Коэффициенты accommodations энергии, соответствующие другим переходам, могут быть вычислены аналогично.

Сумма всех частичных коэффициентов с индексом i дает коэффициент accommodations, связанный с поступательной энергией сталкивающихся частиц. Вычисления α_i для молекул двухатомного газа, обладающих как поступательной, так и вращательной энергией, при взаимодействии с твердым телом, которое может приобретать или терять колебательную энергию, показывают, что вклад в α_i , связанный с энергией внутренних степеней свободы, существенно зависит от природы сталкивающихся частиц [108]. Коэффициент accommodations α_i , связанный с внутренней энергией, вычисляется суммированием всех частичных коэффициентов, имеющих индекс i . Вычисления для α_i при моделировании молекулы газа жестким ротатором и экспоненциальном потенциале взаимодействия между молекулой газа и телом показывают, что величина α_i может быть значительной [110].

§ 3. Общая постановка задачи взаимодействия

При передаче внутренней энергии между сталкивающимися частицами большую роль играет ориентация моле-

кулы в пространстве в момент столкновения [111]. Очевидно, что наиболее благоприятные условия для передачи колебательной энергии имеются тогда, когда ось молекулы в момент удара совпадает с линией взаимодействия, и наименее благоприятные, если ось молекулы перпендикулярна к этой линии. Так, при моделировании твердого тела одномерными осцилляторами, колеблющимися нормально к поверхности, следует ожидать существенного влияния на энергообмен колебательных степеней свободы.

Из экспериментов известно, что вращательные переходы совершаются легче, чем колебательные, поэтому при учете колебаний пренебрежение вращением молекулы вряд ли оправдано, хотя при столкновениях в принципе возможны варианты, когда вращательная энергия не меняется (особенно при достаточно высоких температурах). Желательно при вычислении коэффициентов аккомодации учесть одновременно возможность переходов как вращательных, так и колебательных. В точной постановке при произвольном потенциале межмолекулярного взаимодействия решение соответствующего уравнения Шредингера представляет большие трудности, даже если пользоваться теорией возмущений. Упрощение может быть достигнуто в случае, когда уравнение Шредингера удастся выпящать

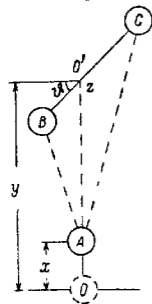


Рис. 92

отдельно для каждой степени свободы, сохранив при этом все особенности реальных столкновений [112].

Уравнение Шредингера для взаимодействующей системы осциллятор — молекула (рис. 92) в системе координат, связанной с центром инерции, имеет следующий вид:

$$i\hbar\partial\psi/\partial t = [H_n(x) + H_{ls}(z, \delta) - (\hbar^2/2M)\partial^2/\partial y^2 - V(x, y, z, \delta)]\psi, \quad (5.7)$$

где x — смещение атома поверхности из положения равновесия; z — внутримолекулярная координата (расстояние между атомами); δ — угол, составленный осью молекулы с направлением, нормальным линии взаимодействия; y — расстояние между положением равновесия осциллятора и центром инерции молекулы; $V(x, y, z, \delta)$ — потенциал взаимодействия; $H_n(x) = -(\hbar^2/2m)\partial^2/\partial x^2 + m\omega^2 x^2/2$ и $H_{ls}(z, \delta) = -\hbar^2\Delta/2\mu_{ll} + V_1(z)$ — гамильтонианы осциллятора и молекулы соответственно; m — масса атома поверхности; ω —

частота осциллятора; $V_1(z)$ - внутримолекулярный потенциал; M - масса молекулы; $\mu_{\Pi} = M_B M_C / (M_B + M_C)$ - приведенная масса; Δ - оператор Лапласа по переменным z, ϑ . Вообще говоря, взаимодействие осциллятора происходит с обоими атомами молекулы и $V(x, y, z, \vartheta) = V(AB, BC)$. В частном случае только колебания молекулы можно записать $V = V(y - x - \mu_k z)$, где $\mu_k = M_B / (M_B + M_C)$, считая, что взаимодействие осциллятора происходит лишь с ближайшим атомом молекулы, а в случае полного вращения молекулы (без колебаний) приближенно можно положить $V = V(y - x \pm \mu_k z_0 \sin \vartheta)$. Здесь z_0 определяет длину молекулы в положении равновесия. При решении задачи методом возмущений в обоих случаях в невозмущенном уравнении принимается $V = V(y)$.

Если волновая функция ψ разлагается на произведение волновых функций, зависящих лишь от одной координаты, решение невозмущенного уравнения Шредингера (5.7) представимо в виде

$$\psi_0 = \exp[-i t(E + E_n) / \hbar] \phi_n(x) \chi_r(y) \varphi_s(z) \eta_l(\vartheta), \quad (5.8)$$

где $E = E_r + E_{ls}$, E_n - энергия осциллятора, $E_r = M v_r^2 / 2$, v_r - относительная скорость центров инерции сталкивающихся частиц, E_{ls} - собственное значение энергии молекулы до столкновения, и уравнение (5.7) можно решить методом теории возмущений.

Возможность представления (5.8) зависит от вида потенциала $V(x, y, z, \vartheta)$ или же от разумных упрощающих предположений относительно него. Например, функцию V можно приближенно записать в виде суммы нескольких слагаемых или же она может слабо зависеть от некоторых координат. Если считать потенциал взаимодействия функцией только расстояния между осциллятором и центром инерции налетающей молекулы, что допустимо для симметричных молекул с большой скоростью вращения, то автоматически задача сводится к одноатомному газу.

В частном случае взаимодействия одноатомной молекулы с осциллятором (рис. 93) уравнение Шредингера (5.7) примет вид

$$i \hbar \partial \psi / \partial t = -(\hbar^2 / 2m) \partial^2 \psi / \partial x^2 + m \omega^2 x^2 \psi / 2 - (\hbar^2 / 2M) \partial^2 \psi / \partial y^2 + V(y-x) \psi. \quad (5.9)$$

При низкой температуре поверхности и малых энергиях набегающих молекул справедливы предположения теории возмущений, если считать $y \gg x$. Решение невозму-

щенного уравнения будем искать в виде

$$\psi_0 = \exp[-i(E_n + E_r)/\hbar] \Phi_n(x) \chi_r(y).$$

Следовательно, получаем следующие уравнения для $\Phi_n(x)$ и $\chi_r(y)$:

$$\partial^2 \Phi_n / \partial x^2 + (2m/\hbar^2)(E_n - m\omega^2 x^2/2) \Phi_n = 0; \quad (5.10)$$

$$\partial^2 \chi_r / \partial y^2 + (2M/\hbar^2)[E_r - V(y)] \chi_r = 0. \quad (5.11)$$

Уравнение (5.10) - уравнение для осциллятора. Решение его выражается через полиномы Эрмита [103], а решение уравнения (5.11) - через гипергеометрические функции Уиттекера [113, 114].

Зависимость от температуры коэффициента аккомодации энергии α_e , вычисленного после решения уравнений (5.10) и (5.11) и расчета вероятностей переходов для экспоненциального потенциала отталкивания (кривая 1) и для потенциала Морзе (кривая 2), приведена на рис. 94. Численные значения α_e в обоих случаях невелики, однако учет притягивающей части в потенциале взаимодействия сказывается в увеличении коэффициента аккомодации энергии.

В случае столкновения двухатомной молекулы с поверхностью, когда молекула не вращается и вращательные степени свободы не возбуждаются, для системы

молекула - осциллятор (рис. 95) уравнение Шредингера (5.7) примет следующий вид:

$$i\hbar \partial \psi / \partial t = -(\hbar^2/2m) \partial^2 \psi / \partial x^2 + m\omega^2 x^2 \psi / 2 - (\hbar^2/2M) \partial^2 \psi / \partial y^2 + H_{BC}(z) \psi - V(x, y, z) \psi, \quad (5.12)$$

где $H_{BC}(z) = -(\hbar^2/2\mu_{II}) \partial^2 / \partial z^2 + V_1(z)$ - гамильтониан молекулы BC,

$$V(x, y, z) = V(y - x - \mu_k z), \quad V_1(z) = D\{\exp[-2c(z - z_0)] - 2\exp[-c(z - z_0)]\}.$$

При решении (5.12) появится дополнительное уравнение для волновой функции $\varphi_s(z)$, решение которого зависит от вида внутримолекулярного потенциала $V_1(z)$.

Уравнение (5.7) в случае плоского вращения симметричной молекулы, взаимодействующей без возбуждения колебательных степеней свободы с поверхностью, примет вид (см. рис. 95, где $z = z_0 = \text{const}$)

$$i\hbar \partial \psi / \partial t = -(\hbar^2/m) \partial^2 \psi / \partial x^2 + m\omega^2 x^2 \psi / 2 - (\hbar^2/2M) \partial^2 \psi / \partial y^2 - (\hbar^2/2J) \partial^2 \psi / \partial \delta^2 - V(y-x \pm \mu_k z_0 \sin \delta) \psi,$$

где J — момент инерции молекулы.

В этом случае дополнительным будет уравнение для функции $\eta_l(\delta)$.

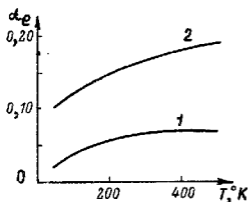


Рис. 94

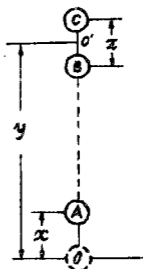


Рис. 95

Приципиальных трудностей при вычислении вероятностей переходов в обоих случаях не возникает, и соответствующие формулы для коэффициента аккомодации α_e легко можно выписать.

§ 4. Возможные уточнения значений коэффициента аккомодации энергии

Все приведенные выше соотношения относятся к случаю, когда изменение энергии сталкивающихся частиц происходит на один квант. Однако наряду с одноквантовыми переходами, хотя и наиболее вероятными, могут происходить и многоквантовые, которые вносят определенный вклад в обмен энергией при столкновении [115].

Если потенциал взаимодействия одноатомной молекулы с осциллятором задан в виде $V(y-x)$, то, чтобы рассматривать двухквантовые переходы, в качестве потенциала возмущения необходимо взять

$$V' = -x dV(y)/dy + (x^2/2) d^2V(y)/dy^2 = V'_{(1)} + V'_{(2)},$$

т.е. в разложении функции $V(y-x)$ сохранить два члена.

Вероятности переходов, соответствующие поглощению или испусканию атомом кристалла сразу двух квантов энергии одной частоты или же одного кванта одной частоты и другого кванта другой частоты при заданном потенциале взаимодействия, могут быть легко выписаны. Суммарный коэффициент аккомодации энергии α_e включает как слагаемые коэффициенты аккомодации, соответствующие всем возможным одно- и двухквантовым переходам. Если обозначить через $\alpha_e(1)$ и $\alpha_e(2)$ коэффициенты аккомодации энергии, соответствующие одно- и двухквантовым переходам соответственно, то

$$\alpha_e = \alpha_e(1) + \alpha_e(2).$$

Из сопоставления численных значений отношения $\alpha_e(2)/\alpha_e(1)$ (табл. 24) следует, что при взаимодействии, например, He - K двухквантовые переходы дают в коэффициент аккомодации энергии весьма ощутимый вклад. В остальных случаях величина $\alpha_e(2)$ ничтожно мала.

Таблица 24

	$B(\text{Å}^{-1})$	θ_D (°K)	$\alpha_e^{(2)}/\alpha_e^{(1)}$	$\alpha_e^{(1)}$
He-W	3,2	330	0,00458	0,0262
He-Pt	3,2	230	0,01330	0,0416
He-K	1,6	100	0,08970	0,2720

Если рассматриваемый газ состоит из двухатомных молекул с идентичными ядрами (например, водород или дейтерий), то необходимо учитывать при столкновениях таких молекул с поверхностью эффект ядерного спина, так как он накладывает определенные ограничения на волновую функцию молекулы газа. В таком случае волновые функции должны быть симметричными по отношению к изменению их пространственных и спиновых координат, если ядра имеют нулевой или целый спин (дейтерий), или антисимметричными, если ядра имеют полуцелый спин (водород).

Соответствующие вычисления мало отличаются от вычислений коэффициентов аккомодаций α_i и α_t без учета

эффекта спина [116]. Например, в коэффициенты α_i , связанные с вращательными степенями свободы, основной вклад дает в случае параводорода переход $s = 0 \rightarrow s = 2$, а в случае ортоводорода — переход $s = 1 \rightarrow s = 3$, т.е. переходы между основным состоянием и первым возбужденным состоянием. В табл. 25 приведены некоторые результаты вычислений коэффициентов аккомодации энергии при столкновении молекул водорода с поверхностью платины, когда потенциал взаимодействия задан функцией Морзе. Результаты сильно зависят от температуры и соотношения между температурой газа T и дебаевской температурой твердого тела θ_D . Коэффициенты аккомодации, связанные с изменением поступательной энергии для пара- и ортоводорода, совпадают, но коэффициенты аккомодации, связанные с изменением вращательной энергии для ортоводорода α_i^0 , значительно меньше соответствующего коэффициента α_i^p для параводорода.

Таблица 25

θ_D/T	T (°K)	α_i	α_i^p	α_i^p / α_i^0
2/3	338	0,337	0,0344	2,31
3/2	150	0,395	0,0423	7,30

Отметим, что учет как двухквантовых переходов, так и эффекта спина при малых энергиях взаимодействия на величине коэффициента аккомодации энергии сказывается лишь в редких случаях. С увеличением энергии взаимодействия, когда роль этих явлений при обмене энергией между молекулами газа и поверхностью возрастает, требуют усовершенствования квантовомеханические методы вычисления α_e [117]. Как мы убедились на примерах предыдущих глав, неплохие результаты дает в этом случае и классическая механика.

Литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
2. Паттерсон Г.Н. Молекулярное течение газов. Пер. с англ. М., Физматгиз, 1960.
3. Девиен М. Течения и теплообмен разреженных газов. Пер. с франц. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
4. Коган М.Н. Динамика разреженного газа. М., Изд-во "Наука", 1967.
5. Арифов У.А. Взаимодействие атомных частиц с поверхностью металла. М., Изд-во "Наука", 1968.
6. Каминский М. Атомные и ионные столкновения на поверхности металла. М., Изд-во "Мир", 1967.
7. Взаимодействие газов с поверхностями. М., Изд-во "Мир", 1965.
8. Численные методы в теории разреженных газов. Сборник статей под ред. В.П.Шидловского. М., ВЦ АН СССР, 1969.
9. Аэродинамика разреженных газов. Сборник статей под ред. С.В.Валендера. Л., Изд-во Ленингр.ун-та, сб. I - 1963, сб. II - 1965, сб. III - 1967, сб. IV - 1969, сб. V - 1971.
10. Dynamics of Rarefied Gases. Труды шести международных симпозиумов. First Symposium, ed. by M.Devienne, Pergamon Press, 1959. (Русский перевод: "Газодинамика разреженных газов", М., Изд-во иностр. лит., 1963); Second Symp., ed. by L.Talbot, Acad. Press, 1961; Third Symp., ed. by J.A.Laurmann, Acad. Press, 1963; Fourth Symp., ed. by J.H. de Leeuw, Acad. Press, 1965; Fifth Symp., ed. by C.L.Brundin, Acad. Press, 1967; Sixth Symp., ed. by L.Trilling, H.Y.Wachman. Acad. Press, 1969.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Механика. М., Изд-во "Наука", 1965.
12. Киттел Ч. Элементарная физика твердого тела. М., Изд-во "Наука", 1965.
13. Белов И.В. Структурная кристаллография. М., Изд-во АН СССР, 1951.
14. Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М., Изд-во иностр. лит., 1958.
15. Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М., Изд-во "Мир", 1965.
16. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М., Изд-во "Наука", 1966.
17. Blackman M. The specific Heat of Solids. "Encyclopedia of Physics", 1955, v.7, part I, p.325-382.
18. Einstein A. Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. "Ann.d.Phys.", 1907, Bd.22, №1, p.180-190; Eine Beziehung zwischen dem elastischen Verhalten und der spezifischen Wärme bei festen Körpern mit einatomigem Molecul. "Ann.d.Phys.", 1911, Bd.34, №1, p.170-174.

19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М., Физматгиз, 1963.
20. Debye P. Zur Theorie der spezifischen Wärmen. "Ann. d. Phys.", 1912, Bd. 39, №14, p. 789-839.
21. Валландер С.В. Уравнения и постановка задач в аэродинамике разреженных газов. В кн.: "Аэродинамика разреженных газов", сб.1. Л., Изд-во Ленинград. ун-та, 1963, с. 7-37.
22. Филиппов Б.В. Кинетическое уравнение адсорбционного слоя. В кн.: "Аэродинамика разреженных газов", сб.1. Л., Изд-во Ленинград. ун-та, 1963, с. 162-182.
23. Френкель Я.И. К теории явлений аккомодации и конденсации. "Успехи физ. наук", 1938, т. 20, вып. 1, с. 84-120.
24. Стриженов Д.С. Исследование с помощью ЭЦВМ взаимодействия разреженного газа с поверхностью твердого тела. Канд. диссертация, М., 1968.
25. Holleran E.M., Hulburt H.M. Transport Properties of Gases with a square-well Molecular Interaction Potential. "J. Chem. Phys.", 1951, v.19, № 2, p. 232-241.
26. Kotani M. Determination of intermolecular Forces from Transport Phenomena in Gases, "Proc. Phys.-Mat. Soc.", Japan, 1942, v. 24, № 1, p. 76-95.
27. Lorentz H. A. Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase. "Ann. d. Phys.", 1881, Bd. 12, № 1, p. 127-136.
28. Berthelot D. Sur le mélange des gaz. "Compt. Rendus", 1898, 126, p. 1703-1706, p. 1857-1858.
29. Good R.J., Hope C.J. New Combining Rule for Intermolecular Distances in Intermolecular Potential Functions. "J. Chem. Phys.", 1970, v.53, № 2, p. 540-543.
30. Пяривуу А.А. К теории взаимодействия разреженного газа с поверхностью. "Ж. прикл. механ. и техн. физ.", 1968, № 5, с. 66-71.
31. Шидловский В.П. Введение в динамику разреженного газа. М., Изд-во "Наука", 1965.
32. Maxwell J. C. On Stresses in Rarefied Gases arising from Inequalities of Temperature. "The Scientific Papers", 1927, v. 2, p. 681-712.
33. Ночилла С. Закон отражения от поверхности в свободномолекулярном потоке. В сб.: "Взаимодействие газов с поверхностями", М., Изд-во "Мир", 1965, с. 136-153.
34. Shamberg R. Heat Transfer and Fluid Mech. Inst. "Preprint of Papers", 1959, Stanford.
35. Marshall T. Modified Maxwellian models for surface re-emission in free-molecular flow, Raref. Gas Dynamics, "6th Symp.", 1969, p. 1079-1086.
36. Hulbut F.C. RAND Rep., 1959, 21-1, p. 339.
37. Alcalay J.A., Knuth E.L. Experimental study of scattering in particle-surface collision with particle energies of the order of 1ev , Raref. Gas Dynam. "5th Symp.", 1967, v. 1, p. 253-268.
38. Kuang-chi Chiang. An analytical study of the products of collisions of 1ev atoms with contaminated surfaces. Rep. № 69-53, sept., 1969, Univ. of California, Los-Angeles.
39. Knudsen M. The kinetic theory of gases. Some modern aspects. London, Methuen, N-Y, Wiley, 1950.

40. Баранцев Р.Г. Асимптотические формулы для коэффициентов обмена импульсом и энергией на поверхности тела, обтекаемого разреженным газом. "Вестн. ЛГУ," 1963, № 13, с. 69-76.

41. Пярнпуу А.А. О взаимодействии потока газа с твердой стенкой. Инженерный журнал, 1965, т. 5, вып. 3, с. 431-440.

42. Баранцев Р.Г. Схема изолированного отражения атомов газа от твердой поверхности. В кн.: "Аэродинамика разреженных газов", сб. II, Л., Изд-во Ленинград. ун-та, 1965, с. 253-271.

43. Баранцев Р.Г., Леонас В.Б., Осипов А.И., Филиппов Б.В. Взаимодействие атомных частиц между собой и с твердыми поверхностями. В кн.: "Аэродинамика разреженных газов", сб. IV, Л., Изд-во Ленинград. ун-та, 1969, с. 3-29.

44. Zwanzig R. W. Collision of a gas atom with a cold surface. "J. Chem. Phys.", 1960, v. 32, № 4, p. 1173-1174.

45. Леонас В.Б. Об обмене энергии при столкновении частиц с твердой стенкой. "Ж. прикл. механ. и техн. физ.", 1963, № 6, с. 124-127.

46. Пярнпуу А.А. О вычислении коэффициентов аккомодации. Инженерный журнал, 1965, т. 5, вып. 5, с. 854-861.

47. Стриженов Д.С., Рыжов Ю.А. О взаимодействии атомов с поверхностью твердого тела. "Ж. прикл. механ. и техн. физ.", 1967, № 4, с. 113-117.

48. Пярнпуу А.А. Расчет взаимодействия моноэнергетического пучка атомов газа с трехмерным кристаллом. "Ж. прикл. механ. и техн. физ.", 1970, № 2, с. 162-166.

49. Пярнпуу А.А. Численное исследование взаимодействия атомов газа с трехмерным кристаллом. "III Всесоюзная конференция по динамике разреженных газов", Новосибирск, 1969.

50. Пярнпуу А.А. Модели взаимодействия разреженного газа с поверхностью. В сб.: "Численные методы в теории разреженных газов", М., ВЦ АН СССР, 1969, с. 119-139.

51. Baule V. Theoretische Behandlung der Erscheinungen in verdünnter Gasen. "Ann. d. Phys.", 1914, Bd. 44, № 1, p. 145-176.

52. Френкель Я.И. К теории явлений аккомодации и конденсации. "Успехи физ. наук", 1938, т. 20, № 1, с. 84-120.

53. Баранцев Р.Г. Отражение атома от горячей решетки твердых сфер. "XIV Всесоюзная конференция по эмиссионной электронике", Ташкент, 1970.

54. Ерофеев А.И. О взаимодействии атомов с поверхностью твердого тела. Инженерный журнал, 1964, т. IV, вып. 1, с. 36-44.

55. Баранцев Р.Г., Ерофеев А.И., Нагорных Ю.Д., Пярнпуу А.А., Стриженов Д.С. Взаимодействие разреженных газов с твердыми поверхностями. "III Всесоюзная конференция по динамике разреженных газов", Новосибирск, 1969.

56. Ерофеев А.И. Об обмене энергией и импульсом между атомами и молекулами газа и поверхностью твердого тела. "Ж. прикл. механ. и техн. физ.", 1967, № 2, с. 135-140.

57. Goodman F. O. Three-dimensional hard spheres theory of scattering of gas atoms from a solid surface I. Limit of large incident speed. "Surf. Science", 1967, v. 7, № 3, p. 391-421.

58. Мурзова Э.Н., Филиппов Б.В., Цителов И.М. Одна уточненная схема взаимодействия молекулярного пучка с чистой поверхностью. В кн.: "Аэродинамика разреженных газов", сб. IV, Л., Изд-во Ленинград. ун-та, 1969, с. 41-45.

59. Jackson D.P., French J.B. High energy scattering of inert gases from well-characterized surfaces. — II. Theoretical. Raref. Gas Dynamics Proc. "6th Intern. Symp.", ed. L. Trilling, H. Wachman, Acad. Press, 1969, v. II, p. 1119-1134.

60. Гурвич Л.Г. О рассеянии медленных ионов и атомов на атомах твердого тела. "Докл. АН УзССР", 1962, № 4, с. 12-15.

61. Пярриу А.А. Вопросы теории взаимодействия разреженного газа с твердой нейтральной поверхностью. Канд. дисс., 1966.

62. Schrödinger E. Zur Dynamik elastisch gekoppelter Punktsysteme. "Ann. d. Phys.", 1914, Bd. 44, p. 916-934.

63. Rubin R.J. Random motion of a heavy particle substituted in a dimensional crystal lattice. "Proc. Intern. Symp. on transport processes in stat. mech.", 1956, Brussel, 1958, N-Y-L, p. 155-160.

64. Cabrera N. The structure of crystal surfaces. "Disc. Faraday soc.", 1959, № 28, p. 16-22.

65. Мак-Каррол Б., Эрлих Г. Захват и передача энергии при столкновениях атомов с кристаллической поверхностью. В сб.: "Взаимодействие газов с поверхностями". М., Изд-во "Мир", 1965, с. 78-100.

66. Мажуга В.В. О столкновении атома с поверхностью твердого тела. "Ж. прикл. механ. и техн. физ.", 1966, № 3, с. 126-131.

67. Мажуга В.В. О столкновении атома с поверхностью твердого тела. "Докл. АН СССР", 1966, т. 167, № 3, с. 1012-1015.

68. Пярриу А.А. О столкновении атомов с кристаллической поверхностью. "Ж. выч. мат. и мат. физ.", 1967, т. 7, № 3, с. 685-691.

69. Armand G. Collision d'un atome sur réseau métallique en modèle unidimensionnel: coefficients d'accommodation et de capture, vitesse de déorption. "Surf. Science", 1968, v. 9, № 2, p. 145-164.

70. Armand G. General one-dimensional theory of gas atom collision with lattice in harmonic approximation, Raref. Gas Dynamics. "6th Symp.", ed. L. Trilling, H. Wachman, 1969, v. 2, p. 1055-1068.

71. Стриженов Д.С. Влияние температуры твердого тела на взаимодействие с ним атомарных частиц. "IX Симпозиум "Современные проблемы и методы механики жидкостей и газов", Казимеж, 1969.

72. Диткин В.А., Прудников А.П. Интегральные преобразования и операционное исчисление. М., Физматгиз, 1961.

73. Ван Дайк М. Методы возмущений в механике жидкости. М., Изд-во "Мир", 1967.

74. Szaniawski A. Collision of a fast particle with a one-dimensional cold lattice. Oddziaływanie gazu ze ściankami stalymi. "Praca zbiorowa", 6/1969, p. 87-98.

75. Леонас В.Б. Об обмене энергией при столкновении молекул с твердой стенкой. "Ж. прикл. механ. и техн. физ.", 1965, № 3, с. 71-74.

76. Busby M. R., Trilling L. The interaction of diatomic gas molecules with solid surfaces, Raref. Gas Dynamics. "6th Symp.", ed. L. Trilling, H. Y. Wachman, Acad. Press, 1969, p. 1135-1140.

77. Papoulis A. A new method of inversion of the Laplace transform. "Quart. Appl. Math.", 1957, 14, p. 405-414.

78. Goodman F.O. The dynamics of simple cubic lattices I. Applications to the theory of thermal accommodation coefficients. "Phys. Chem. of Solids", 1962, v. 23, № 9, p. 1269-1290.

79. Goodman F. O. Response functions and thermal motions of a simple n-dimensional lattice model. "Surf. Science", 1965, v. 3, № 4, p. 386-414.

80. Мак-Каррол Б. Захват и передача энергии при столкновениях атомов с кристаллической поверхностью. II. Примеси. В сб.: "Взаимодействие газов с поверхностями". М., Изд-во "Мир", 1965, с. 101-122.
81. Goodman F. O. The dynamics of simple cubic lattice II. The effects of surface impurities of the lattice motion. "Phys. and Chem. Solids", 1962, v.23, №10, p.1491-1502.
82. Trilling L. A theory of energy accommodation. "J. de mécanique", 1964, v.3, №2, p.215-234.
83. Logan R.M., Stickney R.E. Simple classical model for the scattering of gas atoms from a solid surface. "J. of Chem. Phys.", 1966, v.44, №1, p.195-201.
84. Goodman F. O. On the theory of accommodation coefficients IV. Simple distribution function theory of gas-solid interaction systems. "J. Phys. Chem. Solids", 1965, v.26, p.85-105.
85. Eliason M. A., Hirschfelder J. O. General Collision Theory Treatment for the Rate of Bimolecular, Gas Phase Reaction. "J. Chem. Phys.", 1959, v.30, №6, p.1426-1436.
86. Logan R.M., Keck J.C. Classical theory for the interaction of gas atoms with solid surfaces. "J. Chem. Phys.", 1968, v.49, №2, p.860-876.
87. Logan R.M. Calculation of the energy accommodation coefficient using the soft-cube model. "Surf. Science", 1969, v.15, №3, p.387-402.
88. Thomas L.B. A Collection of Some Controlled Surface Thermal Accommodation Coefficient Measurements, Raref. Gas Dynamics. "5th Sump.", 1967, v.1, p.155-162.
89. Ерофеев А.И. О взаимодействии молекул с поверхностью твердого тела. "Ж. прикл. механ. и техн. физ.", 1966, №3, с.42-49.
90. Оумэн Р., Боган А., Вейзер К., Ли К. Взаимодействие молекул газа с поверхностью идеального кристалла. "Ракетная техника и космонавтика", 1964, №10, с.59-70.
91. Oman R.A. Numerical calculations of gas-surface interactions. "AIAA J.", 1967, v.5, №7, p.1280-1287.
92. Oman R. A. Calculations of the interactions of diatomic molecules with solid surfaces, Raref. Gas Dynamics. "5th Symp.", 1967, v.1, p.83-100.
93. Oman R.A. Numerical experiments on scattering of Noble Gases from single crystal silver. "J. Chem. Phys.", 1968, v.48, №9, p.3919-3929.
94. Рыжов Ю.А., Стриженов Д.С. Энергообмен при взаимодействии атомов с поверхностью идеального кристалла. "Докл. АН СССР", 1967, т.172, №6, с.1309-1311.
95. Girifalco L.A., Weiser C.H. Applications of the Morse potential function to cubic metals. "Phys. Rev.", 1959, 2d ser., v.114, №3, p.687-690.
96. Пярипуу А.А. Численное исследование взаимодействия атомов с металлическими поверхностями. "XIV Всесоюзная конференция по эмиссионной электронике", Ташкент, 1970.
97. Баранцев Р.Г. О взаимодействии разреженных газов с твердыми поверхностями. В сб.: "Oddziaływanie gazu ze ściankami stałymi". Praca zbiorowa, 6/1969, p.7-29.
98. Пярипуу А.А. Численные методы исследования взаимодействия газа с поверхностью. В сб.: "Oddziaływanie gazu ze ściankami stałymi". Praca zbiorowa, 6/1969, p.31-61.

99. Zener C. Elastic reflection of atoms from crystals. "Phys. Rev.", 1932, v. 40, № 2, p. 178-184.

100. Zener C. The exchange of energy between monatomic gases and solid surfaces. "Phys. Rev.", 1932, 2-d ser., v. 40, № 2, p. 335-339.

101. Roberts J.K. The exchange of energy between gas atoms and solid surfaces. "Proc. Roy. Soc.", 1930, A-129, № 809, p. 146-161; 1932, A-135, № 826, p. 192-205; 1933, A-142, № 847, p. 518-524.

102. Зайцев А.А., Спивак Г.Р. Об обмене энергией между газовыми атомами и твердой стенкой. "Ж. экспер. и техн. физ.", 1935, т. 5, вып. 1, с. 54-65.

103. Jackson J.M. A quantum mechanical theory of energy exchanges between inert gas atoms and a solid surface. "Proc. Cambr. Phil. Soc.", 1932, v. 28, part I, p. 136-164.

104. Jackson J.M., Tyson H. Energy exchange between a gas and a solid surface. "Mem. Proc. Manch. Lit. Phil. Soc.", 1937, v. 81, p. 87-102.

105. Jackson J.M., Mott N.F. Energy exchange between inert gas atoms and a solid surface. "Proc. Roy. Soc.", 1932, A-137, № 833, p. 703-717.

106. Devonshire A.F. The interaction of atoms and molecules with solid surfaces VIII. The exchange of energy between a gas and a solid. "Proc. Roy. Soc.", 1937, A-158, № 894, p. 269-279.

107. Gilbey D.M. A re-examination of thermal accommodation coefficient theory. "Phys. Chem. Solids", 1962, v. 23, № 10, p. 1453-1461.

108. Knudsen M. Radiometerdruck und Akkomodationskoeffizient. "Ann. Physik", 1930, 6, heft 2, p. 129-185.

109. Jackson J.M., Howarth A. Exchange of energy between inert gas atoms and a solid surface. "Proc. Roy. Soc.", 1933, A-142, № 847, p. 447-456.

110. Фейер П. Теория тепловых коэффициентов аккомодации двухатомного газа. В сб.: "Взаимодействие газов с поверхностями". М., Изд-во "Мир", 1965, с. 123-135.

111. Takayanagi K. On the inelastic collision between molecules I. "Prog. Theor. Phys.", 1952, v. 8, № 1, p. 111-119.

112. Пярнпуу А.А. К теории коэффициентов аккомодации двухатомного газа. "Ж. техн. физ.", 1967, т. 37, № 10, с. 1904-1912.

113. Strachan C. The interaction of atoms and molecules with solid surfaces IX. "Proc. Roy. Soc.", 1937, London, A-158, p. 591-605.

114. Morse P.M. Diatomic molecules according to the wave mechanics II, Vibrational Levels. "Phys. Rev.", 1927, v. 34, № 1, p. 57-64.

115. Allen R.T., Feuer P. Quantum theory of the thermal accommodation coefficient and the effect of two-quantum transitions. "Raref. Gas Dynam., 5th Symp.", 1967, v. 1, p. 109-119.

116. Feuer P., Osburn C. Quantum theory of the accommodation coefficients. "Raref. Gas Dynam., 6th Symp.", 1969, v. 2, p. 1095-1104.

117. Cabrera N., Celli V., Goodman F.O., Manson R. Scattering of atoms by solid surfaces I. "Surf. Science", 1970, v. 19, № 1, p. 67-92.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Глава первая. Основные понятия и определения	7
§ 1. Молекулярная структура газа	7
§ 2. Кристаллическое строение твердого тела	12
§ 3. Колебания в кристаллической решетке	14
§ 4. Кинетика околоповерхностных явлений	19
§ 5. Потенциалы взаимодействия	23
§ 6. Потенциал коллективного взаимодействия	28
§ 7. Функция распределения отраженных частиц	32
§ 8. Индикатриса рассеяния	35
§ 9. Коэффициенты аккомодации	40
§ 10. Система определяющих параметров	43
Глава вторая. Отражение от неподвижной решетки	52
§ 1. Парное взаимодействие твердых сфер	52
§ 2. Изолированное отражение от решетки твердых сфер	56
§ 3. Силы притяжения	64
§ 4. Коллективное взаимодействие	68
§ 5. Эффекты затенения	72
§ 6. Общие выражения для формул обмена	78
Глава третья. Модели взаимодействия с учетом динамики решетки	83
§ 1. Постановка задачи в одномерном случае	83
§ 2. Решение одномерной задачи при нулевых начальных условиях	87
§ 3. Критическая энергия захвата. Асимптотика при больших скоростях	94
§ 4. Взаимодействие молекулы с линейной цепочкой атомов	97
§ 5. Ненулевые начальные условия в одномерной цепочке	102
§ 6. Другие методы решения при заданном начальном распределении	111

	Стр.
§ 7. Модели с пространственными решетками	114
§ 8. Влияние на взаимодействие поверхностных гри- месей	120
§ 9. Наклонное падение атома газа на поверхность	125
Глава четвертая. Прямые численные решения	133
§ 1. Общая постановка задачи	133
§ 2. Коэффициенты аккомодации при лобовых стол- кновениях	137
§ 3. Плоская модель взаимодействия	145
§ 4. Количественные результаты	149
§ 5. Учет начального распределения	155
§ 6. Усложнение динамики решетки	158
§ 7. Качественные выводы	167
Глава пятая. Квантовомеханические методы	171
§ 1. Столкновение атома с поверхностью	171
§ 2. Коэффициенты аккомодации для двухатомного газа	175
§ 3. Общая постановка задачи взаимодействия	177
§ 4. Возможные уточнения значений коэффициента аккомодации энергик	181
Литература	184

Аарне Антонович Пярнлуу
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ ГАЗА
С ПОВЕРХНОСТЯМИ

*
Утверждено к печати Ученым советом
Вычислительного центра АН СССР

Редактор издательства Ю.Г. Тихомирова

*Т-13158. Подписано к печати 26/VIII-74 г. Тип зак. 55
Формат бумаги 60 × 90 1/4. Уч.-изд. л. 10,36. Усл.-печ. л. 12,0
Тираж 800 экз. Бумага № 1. Цена 65 коп.*

Книга издана офсетным способом
Издательство "Наука", 103717 ГСП,
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

Отпечатано на ротапринтах в Вычислительном центре АН СССР
Москва, В-333, ул. Вавилова, 40

Цена 65 коп.

77684 24

37830