

В связи с тем, что коэффициент поглощения в области интегрирования меняется по частоте слабо — на 25% (поперек слоя меняется приблизительно в 400 раз), использование усредненного по всей области $\Delta\nu$ коэффициента $\langle k \rangle$ практически привело к совпадению с точными результатами.

3. *Диффузионное приближение.* В работах [1,2] проведено сравнение диффузионного приближения для плоского слоя с точным решением в случае спектральной линии. Для непрерывного спектра полученные в данной работе результаты расчетов спектральных величин q_ν и $\text{div } q_\nu$ в диффузионном приближении в случае плоской геометрии показаны пунктирными линиями на фиг. 4, 5, 8 и 9. Из сравнения их с соответствующими точными величинами (сплошные линии) видно, что точность диффузионного приближения в этом случае такая же, как и в случае спектральной линии. Аналогичное сравнение диффузионного приближения с точным решением было выполнено для случая цилиндрической геометрии. Был рассмотрен перенос энергии излучением в резонансной линии аргона $\nu_0 = 2.86 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$ на расстоянии от ее центра $\nu - \nu_0 = 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ (см. [1,2]). Вычисления были проведены для цилиндрического столба аргона при $P = 1 \text{ атм}$ с распределением температуры, показанным на фиг. 1.

Точные значения q_ν и $\text{div } q_\nu$ были вычислены при помощи интегральных соотношений и показаны на фиг. 10 и 11 кружочками. Значения тех же величин в диффузионном приближении были получены численным решением дифференциальных уравнений В. Н. Ветлущим и Н. В. Заровой.

Результаты их вычислений, любезно предоставленные нам авторами, показаны на фиг. 10 и 11 сплошными линиями. Сравнение фиг. 10 и 11 с аналогичными рисунками работы [2] показывает, что в случае цилиндрической геометрии диффузионное приближение дает приблизительно ту же точность, что и для плоской геометрии.

Таким образом, диффузионное приближение может применяться в расчетах, не требующих очень большой точности.

Авторы благодарят А. Т. Онуфриева.

Поступила 18 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Онуфриев А. Т., Севастьяненко В. Г. Перенос лучистой энергии в спектральных линиях с учетом реабсорбции. ПМТФ, 1966, № 2, стр. 122.
2. Онуфриев А. Т., Севастьяненко В. Г. О расчете переноса энергии излучением в спектральных линиях. ПМТФ, 1967, № 1.
3. Ро Лее, G. L. Weissler, Absorption cross section of helium and argon in the extreme ultraviolet. Phys. Rev., 1955, vol. 99, No. 2, p. 540.
4. Биберман Л. М., Норман Г. Э. Рекомбинационное и тормозное излучение плазмы, J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 1963, vol. 3, No. 3, p. 221.
5. Лагарьков А. Н., Якубов И. Т. Влияние излучения на состояние газа перед фронтом ударной волны. Оптика и спектроскопия, 1963, т. 14, № 2, стр. 199.
6. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. Физматгиз, 1963.
7. Дэвисон Б. Теория переноса нейтронов. М., 1960.

О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ПЕРЕДАЧУ ЭНЕРГИИ ПРИ АТОМНОЙ АДсорбЦИИ

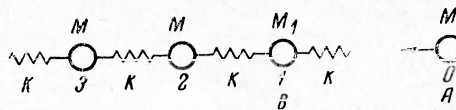
В. В. Мажуга¹ (Москва)

Реальная поверхность твердого тела отличается от идеальной наличием различного рода поверхностных примесей и дефектов. Экспериментально установлено [1], что присутствие инородных атомов на поверхности кристалла изменяет эффективность передачи энергии при взаимодействии атома газа с поверхностью. Рассмотрение энергообмена атома с реальным твердым телом очень сложно. Тем не менее, проникнуть в физику процесса столкновения можно путем изучения поведения простых математических моделей.

В ранней теоретической работе Джексона [2] поверхностная примесь трактовалась независимым осциллятором, который обменивается энергией с атомом газа. Однако при столкновении атома газа с поверхностью энергия переносится не только примесным атомом, но и атомами решетки, с которыми связана поверхностная примесь. Таким образом, столкновение включает взаимодействие с нормальными колебаниями несовершенного кристалла.

Эта задача рассматривалась Мак-Карролом [3], который для нескольких значений массы примесного атома провел машинный расчет столкновения атома с одномерной полубесконечной цепочкой атомов, причем для имитации поверхностной примеси варьировались свойства крайнего атома цепочки. Мак-Каррол ограничился случаями, когда масса примесного атома изменяется лишь на 20%, по сравнению с массой

атома решетки, так как его метод решения уравнений движения не пригоден для легких примесных атомов. Наибольший же интерес представляет рассмотрение наличия на поверхности легких примесных атомов, когда возникают локальные колебания. При возникновении локальных колебаний очень сильно замедляется диссипация теплоты адсорбции. Ниже получено точное решение этой задачи.



Фиг. 1

Модель столкновения атома газа с поверхностью кристалла при наличии примеси показана на фиг. 1; атомы перенумерованы справа налево. Твердое тело аппроксимируется полубесконечной одномерной цепочкой атомов (массы M), связанных упругими силами с константой K , причем крайний атом цепочки B (массы M_1) играет роль примесного атома. Будем предполагать, что подлетающий к нему из газовой фазы атом A (массы M) может адсорбироваться, причем кривая потенциальной энергии их взаимодействий представляет обрезанный гармонический осциллятор силовой константой K .

Уравнение движения для величины $x = r_0 - r_1$, где r_0 и r_1 — отклонения из положения равновесия адсорбированного и примесного атомов соответственно, имеет вид [3]

$$4x''(\tau) + (\mu + 1)x(\tau) = 2 \int_0^\tau \frac{J_2(s)}{s} [x(\tau - s) - 4(\mu - 1)x''(\tau - s)] ds \quad (1)$$

$$\mu = M / M_1, \quad \tau = 2(K / M)^{1/2} t = \omega_L t$$

Здесь $J_2(s)$ — функция Бесселя второго порядка.

Решетка рассматривается при $0^\circ K$, т. е. в начальный момент все атомы решетки покоятся. Так как при химической адсорбции энергия связи много больше средней кинетической энергии атомов в газовой фазе, то для простоты можно считать, что скорость налетающего атома равна 0. С учетом этих замечаний начальные условия записываются в виде

$$x(0) = a, \quad x'(0) = 0 \quad (2)$$

где a — расстояние обрезания гармонического осциллятора.

Решение уравнения (1) находим методом, изложенным в работе [4]¹. Последовательными преобразованиями получающийся контурный интеграл выражается через функции Ломмеля, Бесселя и тригонометрические функции. Прежде чем привести окончательный результат, для упрощения записи введем обозначения

$$C = \frac{(2 - 2\mu)\alpha^4 + (3 - 2\mu)\alpha^2 + 1 - \mu}{(1 - \mu)(\alpha^4 - \alpha^2\beta^2 - \alpha^2\gamma^2 + \beta^2\gamma^2)}, \quad D = \frac{(2 - 2\mu)\beta^4 + (3 - 2\mu)\beta^2 + 1 - \mu}{(\mu - 1)(\beta^4 - \alpha^2\beta^2 - \beta^2\gamma^2 + \alpha^2\gamma^2)}$$

$$E = \frac{(2 - 2\mu)\gamma^4 + (3 - 2\mu)\gamma^2 + 1 - \mu}{(\mu - 1)(\gamma^4 - \alpha^2\gamma^2 - \beta^2\gamma^2 + \alpha^2\beta^2)} \quad (3)$$

$$\alpha = [^{2/3} \sqrt{2} \theta(\mu) \operatorname{sh}^{1/3} \varphi - ^{2/3}]^{1/2}$$

$$\beta = [-^{1/3} \sqrt{2} \theta(\mu) \operatorname{sh}^{1/3} \varphi - ^{2/3} - ^{1/3} i \sqrt{6} \theta(\mu) \operatorname{ch}^{1/3} \varphi]^{1/2}$$

$$\gamma = [-^{1/3} \sqrt{2} \theta(\mu) \operatorname{sh}^{1/3} \varphi - ^{2/3} + ^{1/3} i \sqrt{6} \theta(\mu) \operatorname{ch}^{1/3} \varphi]^{1/2}$$

$$\Theta_{\mu}^{1/2} = \begin{cases} 1, & \mu > 1, \\ -1, & \mu < 1, \end{cases} \quad \operatorname{sh} \varphi = \frac{20\mu + 7}{4 \sqrt{2} |\mu - 1|}$$

Тогда решение можно представить в виде

при $\mu \leq 6/5$ и $\mu \neq 1$

$$x(\tau) = x(0) [J_0(\tau) - C U_2(\alpha^{-1}\tau, \tau) + D U_2(\beta^{-1}\tau, \tau) + E U_2(\gamma^{-1}\tau, \tau)] \quad (4)$$

при $\mu > 6/5$

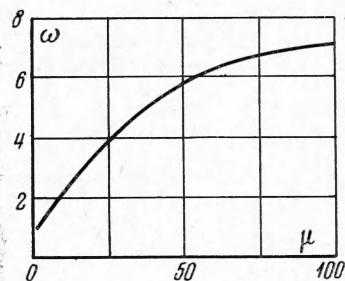
$$x(\tau) = x(0) [J_0(\tau) + C \cos \omega\tau - C U_0(\alpha\tau, \tau) + D U_2(\beta^{-1}\tau, \tau) + E U_2(\gamma^{-1}\tau, \tau)] \quad (5)$$

$$\omega = ^{1/2}(\alpha^2 + 1) / \alpha$$

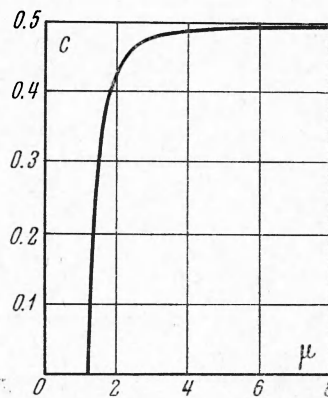
¹ В работе [4] допущена неточность в обозначении функций Бесселя. Всюду вместо $I_\nu(\tau)$ должно быть $J_\nu(\tau)$, т. е. функции Бесселя действительного аргумента.

Здесь $U_2(\alpha^{-1}\tau, \tau)$ — функция Ломмеля от двух переменных; при $\mu = 1$ решение было получено ранее [5].

Данное решение позволяет изучить влияние поверхностных примесей на установление теплового равновесия при адсорбции атома. Так как при химической адсорбции обычно выделяется довольно значительная энергия, то атом вначале находится в сильно возбужденном энергетическом состоянии и должен подходить к равновесию с твердым телом в процессе колебательного движения на поверхности. Легко показать, что в формулах для $x(\tau)$ все слагаемые при $\tau \rightarrow \infty$



Фиг. 2



Фиг. 3

стремятся к 0, кроме слагаемого, содержащего косинус. Последнее отвечает возбуждению локального колебания, энергия которого в гармоническом приближении не диссипирует в решетку, а остается на данном атоме.

На фиг. 2 приведена зависимость частоты локального колебания примесного атома, выраженной в относительных единицах $\omega = \omega_0 / \omega_L$ (ω_0 — частота локального колебания атома), от отношения масс $\mu = M / M_1$. При наличии легких примесных атомов на поверхности твердого тела частота локального колебания в несколько раз превосходит дебаевскую частоту ω_L .

На фиг. 3 представлена зависимость относительной амплитуды локального колебания C от отношения масс. Из фиг. 3 видно, что при уменьшении массы примесного атома амплитуда локального колебания быстро увеличивается от 0 до 0.5. При наличии легких поверхностных примесей около половины энергии, выделяющейся при адсорбции, может оставаться на поверхности в виде локального колебания примесного атома.

Из изложенного ясно, что при протекании химической реакции легкие примесные атомы на поверхности катализатора могут воспринимать некоторую часть энергии, освобождающейся при адсорбции и экзотермических элементарных актах процесса. Эта энергия сосредотачивается на колебательных степенях свободы примесных атомов. В результате на поверхности катализатора возникают сравнительно долгоживущие колебательно-возбужденные частицы, причем их концентрации выше равновесной. В дальнейшем избыточная энергия колебательно-возбужденных частиц может быть отдана молекулам субстрата, снижая тем самым энергию активации.

Уже давно хорошо известно явление промотирования тонких слоев металла микроколичествами газов — азота, водорода, кислорода [6]. Механизм активирования малыми дозами газов может быть объяснен образованием примеси в решетке катализатора, увеличением примесного пересыщения, в результате чего создаются новые активные центры, способные воспринимать некоторую часть энергии, выделяющейся при элементарных актах реакции.

Поступила 3 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. W a c h m a n H. The role of the surface in thermal accomodation. Symp. on Dynamics of manned lifting planetary entry. Wiley, N. Y.— L., 1963, p. 778.
2. J a c k s o n J. A quantum mechanical theory of energy exchange between inert gas atoms and solid surface. Proc. Cambridge Philos. Soc., 1932, vol. 28, p. 136.
3. M c C a r r o l l B. Trapping and energy transfer in atomic collissions with a crystal surface. II. Impurities. J. Chem. Phys., 1963, vol. 39, No. 5, p. 1317.
4. М а ж у г а В. В. О столкновении атома с поверхностью твердого тела. ПМТФ, 1966, № 3, стр. 126.
5. S a b r e g a N. Structure of crystal surfaces. Disc. Faraday Soc., 1959, No. 28, p. 16.
6. Р о г и н с к и й С. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. Изд-во АН СССР, 1948.