

УДК 533.7

ЧИСЛЕННАЯ ОЦЕНКА КОНСТАНТ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ТЕЧЕНИИ РАЗРЕЖЕННОГО ГАЗА ЧЕРЕЗ ЦИЛИНДРИЧЕСКИЙ КАНАЛ

М. Ю. Плотников, Е. В. Шкарупа*

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

* Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия

E-mails: plotnikov@itp.nsc.ru, sev@osmf.sccc.ru

С использованием метода прямого статистического моделирования исследовано влияние коэффициентов гетерогенных реакций диссоциации и рекомбинации на течение разреженного газа через цилиндрический канал. Установлено, что степень диссоциации выходящего из канала потока существенно зависит от отношения коэффициентов диссоциации и рекомбинации. Предложена методика определения коэффициентов диссоциации и рекомбинации на основе экспериментальных данных.

Ключевые слова: разреженный газ, константы гетерогенных реакций, цилиндрический канал, прямое статистическое моделирование.

DOI: 10.15372/PMTF20170304

В настоящее время метод прямого статистического моделирования (ПСМ) [1] широко используется для моделирования неравновесных течений разреженного газа, в том числе неравновесных зон в сплошном потоке. С одной стороны, увеличение мощности вычислительной техники привело к значительному расширению области применимости метода ПСМ, с другой — в последнее десятилетие произошло существенное развитие самого метода, в частности моделей взаимодействия молекул, что позволило более корректно описывать процессы диффузии и релаксации. Для этого метода развиваются различные подходы к моделированию химических реакций. Появился ряд работ, в которых при моделировании течений разреженного газа учитываются гетерогенные реакции [2–5]. Одной из проблем, возникающих при реализации соответствующего алгоритма ПСМ, является выбор моделей и параметров для моделирования гетерогенных реакций. Как правило, объем имеющихся экспериментальных и теоретических данных ограничен.

Одним из способов изучения взаимодействия газа с поверхностью является исследование истечения газа через цилиндрический канал в вакуум [6]. Следует отметить, что изучению течения газа в цилиндрическом канале посвящено значительное количество теоретических, численных и экспериментальных работ (см., например, [7]). Однако в большинстве работ исследуется течение однородного газа без учета влияния гетерогенных

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 14-08-00534, 15-08-01949, 15-01-08988).

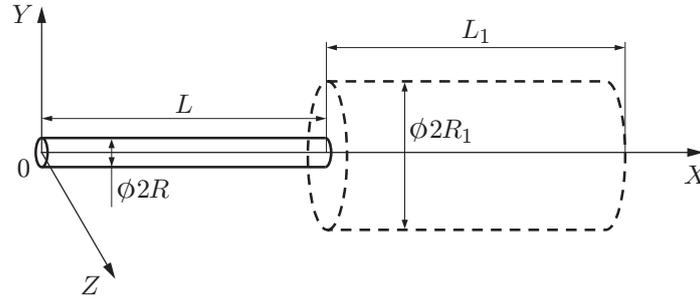


Рис. 1. Расчетная область

процессов. Наиболее близкими к рассматриваемой тематике являются исследования, проведенные в работе [5], в которой на примере течения водорода в высокотемпературном вольфрамовом цилиндрическом канале показана важность учета процессов диссоциации и рекомбинации при анализе газодинамики течения в трубе.

В данной работе на примере течения метана через горячую вольфрамовую трубку рассмотрен способ оценки параметров моделирования гетерогенных реакций на основе экспериментальных данных о степени диссоциации газа на выходе. Выбор метана объясняется его применением для осаждения алмазоподобных пленок из газовой фазы [8].

Постановка задачи. Расчетная область состоит из двух областей, представляющих собой цилиндрические каналы. Введем декартову систему координат XYZ . Будем считать, что оси цилиндрических каналов совпадают с осью X (рис. 1), а входное сечение расположено в плоскости $X = 0$. Слева в первый цилиндрический канал радиусом R и длиной L подается газ (метан). Предполагается, что газ со скоростью звука втекает в канал из невозмущенной области с плотностью n_0 и температурой T_0 . Расход газа и температура поверхности стенок канала T_w постоянны. Если частица возвращается во входное сечение, то она зеркально отражается. Справа от первого канала располагается второй цилиндрический канал радиусом $R_1 > R$ и длиной L_1 . Частицы могут свободно перемещаться из одного канала в другой. Если частица попадает на стенки второго канала, то она поглощается. Такое граничное условие соответствует истечению газа из канала в вакуум. При столкновении молекулы метана с поверхностью канала возможна ее диссоциация на метильный радикал (метил) и атомарный водород. При взаимодействии метильного радикала с поверхностью канала возможна его рекомбинация до молекулы метана: $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$. Кроме того, учитывается возможность диссоциации молекулярного водорода и рекомбинации атомарного на поверхности канала: $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}$.

Для описания процесса взаимодействия частиц газа с поверхностью использовалась статистическая модель зеркально-диффузного отражения [1], применяемая в расчетах течений разреженного газа. Для использования этой модели необходимо знать ряд параметров, в первую очередь коэффициент аккомодации энергии α [9]:

$$\alpha = \frac{E_i - E_r}{E_i - E_w}$$

(E_i, E_r — энергии падающих и отраженных частиц соответственно; E_w — средняя энергия отраженных частиц, соответствующая температуре поверхности). Таким образом, с вероятностью α частица отражается от поверхности диффузно с полной аккомодацией импульса и энергии, а с вероятностью $1 - \alpha$ она отражается зеркально. Для описания процессов диссоциации и рекомбинации будем использовать коэффициенты α_d и α_r :

$$\alpha_d = \frac{J_M^- - J_M^+}{J_M^-}, \quad \alpha_r = \frac{J_A^- - J_A^+}{J_A^-}.$$

Здесь $J_M^- (J_A^-)$ и $J_M^+ (J_A^+)$ — потоки молекул метана (метила), столкнувшихся с поверхностью и отраженных от нее соответственно. Таким образом, молекула метана с вероятностью α_d распадается на две частицы, которые отражаются от поверхности с полной аккомодацией импульса и энергии, а с вероятностью $1 - \alpha_d$ остается молекулой. Аналогично метильный радикал с вероятностью α_r рекомбинирует в молекулу метана, которая отражается от поверхности с полной аккомодацией импульса и энергии, а с вероятностью $1 - \alpha_r$ не рекомбинирует. Отражение частиц, не вступивших в химические реакции, от поверхности описывается коэффициентом аккомодации. Аналогичный подход используется при моделировании диссоциации и рекомбинации водорода.

В подобных моделях используется также коэффициент прилипания частиц α_s , характеризующий вероятность частицы прилипнуть к поверхности (см., например, [10]). Из числа прилипших частиц выбираются частицы для диссоциации и рекомбинации. В данной работе применяется модель, в которой коэффициент прилипания совпадает с коэффициентами диссоциации и рекомбинации: молекула с вероятностью α_d прилипает к поверхности и диссоциирует, атомы с вероятностью α_r прилипают к поверхности и рекомбинируют. Поэтому далее коэффициент прилипания частиц α_s не используется.

В ходе численного исследования использовались два способа оценки степени диссоциации метана:

1) пространственный:

$$K_d = n_{\text{CH}_3} / (n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CH}_3});$$

2) потоковый:

$$K_{d1} = n_{\text{CH}_3} V_{\text{CH}_3} / (n_{\text{CH}_4} V_{\text{CH}_4} + n_{\text{CH}_3} V_{\text{CH}_3})$$

(n_{CH_4} , n_{CH_3} — плотности метана и метила; V_{CH_4} , V_{CH_3} — проекции скоростей молекул метана и метила на ось X).

Метод прямого статистического моделирования. В основе метода ПСМ лежит разбиение движения частиц на два этапа:

1. Все частицы перемещаются на расстояние, определяемое их скоростями и шагом по времени Δt . Если частицы пересекают граничные поверхности, то проводится моделирование согласно граничным условиям.

2. Моделируются столкновения частиц, соответствующие интервалу времени Δt . Скорости частиц до столкновения заменяются скоростями, приобретенными ими после столкновения.

Моделируемый объем физического пространства разбивается на ячейки, в каждой из которых моделируются движение и столкновения некоторого количества частиц. Время изменяется дискретно с шагом Δt , малым по сравнению со средним временем между столкновениями частиц. На каждом временном шаге осуществляется сбор информации, необходимой для вычисления макропараметров течения газа: плотности, скорости, температуры, давления. Наибольший интерес представляет зависимость степени диссоциации молекул метана от различных параметров задачи.

В силу геометрии задачи предполагалось, что плоскость $Y = 0$ зеркальная. С использованием кольцевых ячеек моделировалось движение следующих частиц: атомарного водорода, молекулярного водорода, метана и метила. Для описания взаимодействия частиц применялась модель переменных мягких сфер (модель VSS) [1]. В качестве характеристики степени разреженности использовалось число Кнудсена $\text{Kn} = \lambda / (2R)$ (λ — длина свободного пробега, определяемая по плотности n_0 и температуре T_0). Для приведения задачи к безразмерному виду в качестве характерных величин были выбраны температура T_0 , плотность n_0 , длина свободного пробега λ и наиболее вероятная тепловая скорость частиц при температуре T_0 .

Определяющими параметрами задачи являются число Кнудсена Kn , отношение температур T_w/T_0 , отношение длины канала к его радиусу L/R , коэффициент аккомодации α , коэффициенты диссоциации α_d и рекомбинации α_r . В ходе вычислений определялись макропараметры потока: плотность, скорость, число Маха, температуры в различных направлениях (T_x — вдоль потока, T_y, T_z — перпендикулярно потоку), общая температура $T = (T_x + T_y + T_z)/3$ и степень диссоциации.

При моделировании на каждом временном шаге использовалось от $5 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^6$ частиц. Точность расчетов контролировалась путем выбора различных шагов сетки и временных интервалов алгоритма ПСМ. Решение считалось точным, если дальнейшее уменьшение шага сетки и временного интервала не приводило к выходящему за пределы статистической погрешности изменению вычисляемых параметров. Для уменьшения погрешности вычисления скоростей и температуры использовался предложенный в работе [11] модифицированный метод ПСМ, в котором применяется двойное суммирование. Верификация программы была проведена для течения без химических реакций, рассмотренного в работе [12]. Вычисленная пропускная способность канала хорошо согласуется с данными работы [12].

Методика численного исследования. Несмотря на востребованность информации о параметрах гетерогенных процессов, достоверных данных для выбранных газов и поверхностей, как правило, недостаточно. Это объясняется разнообразием газов и типов поверхностей, зависимостью рассматриваемых процессов от энергии подлетающих частиц, температуры и состояния поверхности. Осложняет ситуацию и необходимость учета нескольких процессов. Данные, полученные с использованием различных экспериментальных методик, могут значительно различаться. Все это существенно затрудняет построение модели для расчетов.

В данной работе для получения оценки коэффициентов диссоциации и рекомбинации предлагается комбинировать экспериментальные данные о течении смеси газа через трубку с результатами моделирования методом ПСМ. Использование результатов масс-спектрометрических измерений позволяет получить достаточно точные данные о составе смеси газов, вытекающих из трубки. Проводя численное моделирование методом ПСМ течений с различными коэффициентами аккомодации, диссоциации и рекомбинации, можно подобрать коэффициенты, обеспечивающие состав смеси, аналогичный получаемому в экспериментах.

Проведенный ниже анализ позволяет получить оценки возможной степени диссоциации (химические реакции с водородом не учитываются). В случае стационарной задачи расход газа F_0 в канале постоянный:

$$F_0 = n_{\text{CH}_4} V_{\text{CH}_4} + n_{\text{CH}_3} V_{\text{CH}_3} + n_{\text{H}} V_{\text{H}} + n_{\text{H}_2} V_{\text{H}_2}.$$

В центральной (по длине) части трубки достаточно большой длины формируется область, в которой степень диссоциации меняется незначительно. В силу разреженности газа можно предположить, что вероятность столкновения каждой частицы с поверхностью не зависит от наличия других частиц. В этом случае число столкновений частиц с определенным участком поверхности в единицу времени определяется только плотностью газа. Тогда число актов диссоциации пропорционально $\alpha_d n_{\text{CH}_4}$, а число актов рекомбинации (при наличии достаточного количества частиц водорода) — $\alpha_r n_{\text{CH}_3}$. В силу стационарности задачи можно предположить, что в центральной области выполняется соотношение

$$n_{\text{CH}_4} \alpha_d \approx n_{\text{CH}_3} \alpha_r.$$

Тогда

$$K_d = \frac{n_{\text{CH}_3}}{n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CH}_3}} \approx \frac{1}{\alpha_r/\alpha_d + 1}; \quad (1)$$

$$K_{d1} = \frac{n_{\text{CH}_3} V_{\text{CH}_3}}{n_{\text{CH}_4} V_{\text{CH}_4} + n_{\text{CH}_3} V_{\text{CH}_3}} \approx \frac{1}{\alpha_r/\alpha_d (V_{\text{CH}_4}/V_{\text{CH}_3}) + 1}. \quad (2)$$

Из формул (1), (2) следует, что отношение α_r/α_d оказывает основное влияние на степень диссоциации газа в канале. Эти формулы можно использовать для получения приближенной оценки степени диссоциации газа на выходе из канала. Отметим, что при $V_{\text{CH}_3} \approx V_{\text{CH}_4}$ $K_d \approx K_{d1}$. При $\alpha_r/\alpha_d = 0; 0,5; 1,0; 2,0$ степень диссоциации, вычисленная по формуле (1), принимала значения $K_d = 1,00; 0,66; 0,50; 0,33$ соответственно.

Таким образом, можно использовать следующую методику оценки вероятности диссоциации (рекомбинации).

1. Выбираются экспериментальные данные, соответствующие требуемым условиям (в частности, температуре поверхности). Желательно, чтобы использовалась трубка достаточно большой длины (порядка нескольких десятков L/R). Если в рассматриваемом случае существенны газофазные реакции, то для уменьшения их влияния целесообразно выбирать эксперименты, в которых расход газа и диаметр используемой трубки обеспечивают разреженный режим.

2. На основе формулы (1) по экспериментальному значению степени диссоциации оценивается отношение α_r/α_d .

3. Так как степень диссоциации зависит от отношения α_r/α_d , то один из коэффициентов (диссоциации или рекомбинации) должен быть известен. Тогда неизвестный коэффициент можно оценить по полученному отношению α_r/α_d .

4. Искомый коэффициент может отличаться от полученной оценки вследствие существенного различия скоростей (см. (2)) или режимов течения вблизи среза трубки и входа в масс-спектрометр, поэтому оценка искомого коэффициента требует уточнения путем численного моделирования течения с использованием полученного набора коэффициентов.

Модель взаимодействия молекул метана и метильных радикалов с нагретой вольфрамовой поверхностью. В работе [13] приведены подробные данные о коэффициентах аккомодации, позволяющие сделать вывод, что для большинства рассматриваемых многоатомных молекул, взаимодействующих с металлами при комнатной температуре, значения коэффициента аккомодации близки к единице. В частности, для метана в [13] указаны следующие значения коэффициента аккомодации: при взаимодействии с никелем ($T_w = 300$ К) $\alpha = 0,9$, с платиной ($T_w = 373$ К) — $\alpha = 0,8$. Кроме того, из этих данных следует, что коэффициент аккомодации уменьшается с увеличением температуры (например, при взаимодействии азота с платиной и углекислого газа с вольфрамом). В работе [14] для случая обтекания потоком метана вольфрамовой проволоки ($T_w = 700$ К) получено значение коэффициента аккомодации $\alpha = 0,8$. На основе этих данных будем считать, что при температуре поверхности вольфрама $T_w = 1650$ К коэффициент аккомодации метана равен $\alpha = 0,5$. Проведенный численный анализ показал, что изменение коэффициента аккомодации в диапазоне $\alpha \in [0,4; 0,6]$ не приводит к существенному изменению результатов. Для метила было выбрано такое же значение коэффициента аккомодации.

В рассматриваемой задаче важную роль играют коэффициенты диссоциации и рекомбинации, определяющие состав газа на выходе из трубки. Однако ранее при изучении процесса карбидизации вольфрама наибольший интерес представляла адсорбция (и соответственно вероятность прилипания) метана на поверхности вольфрама (см. [15]). В работе [16] показано, что при температуре проволоки $T_w = 2610$ К вероятность прилипания молекул метана равна $6,4 \cdot 10^{-3}$ (для течения метана) и $2,6 \cdot 10^{-2}$ (для течения смеси метана и водорода). В [17] близкие значения были получены при большей температуре: при $T_w = 2700$ К вероятность разложения метана на поверхности равна $2 \cdot 10^{-3}$. В работе [18] исследована зависимость вероятности прилипания от энергии подлетающих частиц (при температуре поверхности $T_w = 800$ К) и отмечено значительное увеличение вероятности

прилипания (до 0,2) при увеличении скорости подлетающей частицы (энергия порядка 100 кДж/моль). В работе [19] исследована зависимость коэффициента прилипания от температуры и показано, что вероятность прилипания изменяется от значения $\alpha_s = 8 \cdot 10^{-4}$ при температуре поверхности $T_w = 1200$ К до значения $\alpha_s = 4 \cdot 10^{-3}$ при $T_w = 2500$ К. Следует отметить, что экспериментальная методика [19] основана на учете изменения давления в камере вследствие разложения метана на поверхности горячей вольфрамовой проволоки. Фрагменты, полученные в результате разложения метана, исследовались с помощью масс-спектрометра, при этом не было зарегистрировано образования из этих фрагментов частиц, масса которых больше массы молекулы метана. Это позволяет использовать полученные данные при оценке коэффициентов диссоциации. Результаты анализа данных работы [19], выполненного в [20], позволяют предположить, что вероятность диссоциации метана при высокой температуре может достигать значения $\alpha_d = 10^{-2}$.

Экспериментальные данные о коэффициенте рекомбинации метила на поверхности из вольфрама удалось найти только в работе [21]. Показано, что значения коэффициента рекомбинации метила на вольфрамовой поверхности находятся в диапазоне $\alpha_r = 2 \cdot 10^{-4} \div 4 \cdot 10^{-4}$ при температуре поверхности $T_w = 300$ К. В [21] отмечено увеличение коэффициента рекомбинации с увеличением температуры (приблизительно в два раза при увеличении температуры до значения $T_w = 380$ К). Небольшое значение коэффициента рекомбинации объясняется, по-видимому, малым количеством атомов водорода в рабочей смеси газов (CH_4 — $80 \cdot 10^{14}$ частиц/см³; CH_3 — $0,2 \cdot 10^{14}$ частиц/см³; H_2 — $10^{14} \div 10^{15}$ частиц/см³; H — $0,03 \cdot 10^{14}$ частиц/см³).

В рамках рассматриваемой методики представляют интерес полученные в работе [22] масс-спектрометрические данные о разложении метана, текущего через вольфрамовую трубку, на метил и водород.

Численный анализ экспериментальных данных. В экспериментах, описываемых в работе [22], метан подавался через вольфрамовую трубку (температура трубки $T_w = 1650$ К, длина — 0,05 м, диаметр — 0,001 м). Расстояние между срезом трубки и входом в масс-спектрометр равно 0,046 м. Перед входом в масс-спектрометр располагалась графитовая трубка длиной 0,01 м и диаметром 0,001 м. Расход метана, подаваемого в трубку, составлял 0,72 см³/мин. В такой постановке число Кнудсена равно $\text{Kn} \approx 1,6$. Согласно результатам измерений, выполненных с помощью масс-спектрометра, степень диссоциации метана равна 0,004. В работе [22] отмечено, что при проведении масс-спектрометрических измерений не зафиксировано других углеродсодержащих частиц.

Для моделирования данной задачи построен алгоритм метода ПСМ. На поверхности вольфрама моделировались следующие процессы: диссоциация молекул метана на метильные радикалы и атомы водорода; рекомбинация метильных радикалов до молекул метана; рекомбинация атомарного водорода до молекулярного водорода. На поверхности графитовой трубки задавалось условие полного поглощения всех частиц. Численные эксперименты проводились в широком диапазоне значений коэффициентов диссоциации и рекомбинации. Заметим, что в силу малого количества атомов водорода коэффициенты диссоциации и рекомбинации водорода практически не оказывали влияния на газодинамику течения. На основе экспериментальных данных работы [23] с использованием изложенной выше методики коэффициенты диссоциации и рекомбинации водорода при температуре поверхности $T_w = 1650$ К выбраны равными $\alpha_d = 0,1$, $\alpha_r = 0,4$. Диссоциация и рекомбинация в газовой фазе не учитывались.

Для тестирования приближенных формул (1), (2) проведены численные эксперименты при различных значениях отношения α_r/α_d . На рис. 2 представлена зависимость степени диссоциации K_{d1} на выходе из канала от длины канала при значениях отношения $\alpha_r/\alpha_d = 2,0; 1,0; 0,5$. Анализ приведенных на рис. 2 данных позволяет сделать следующие

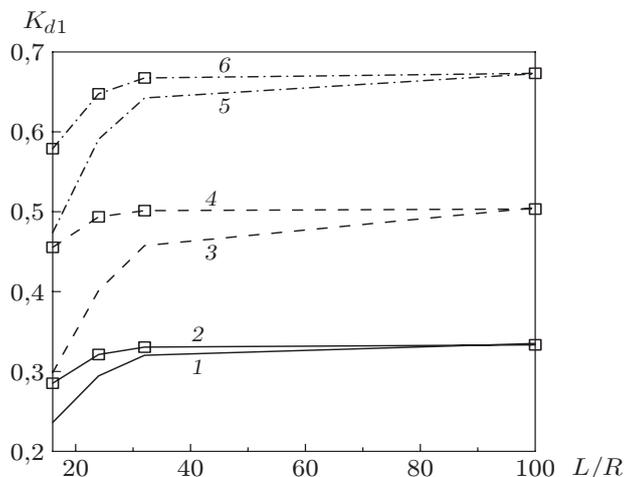


Рис. 2. Зависимость степени диссоциации K_{d1} на выходе из канала от длины канала при различных значениях отношения α_r/α_d :

1, 2 — $\alpha_r/\alpha_d = 2$ (1 — $\alpha_d = 0,01$, $\alpha_r = 0,02$, 2 — $\alpha_d = 0,02$, $\alpha_r = 0,04$); 3, 4 — $\alpha_r/\alpha_d = 1$ (3 — $\alpha_d = 0,01$, $\alpha_r = 0,01$, 4 — $\alpha_d = 0,04$, $\alpha_r = 0,04$); 5, 6 — $\alpha_r/\alpha_d = 0,5$ (5 — $\alpha_d = 0,02$, $\alpha_r = 0,01$, 6 — $\alpha_d = 0,04$, $\alpha_r = 0,02$)

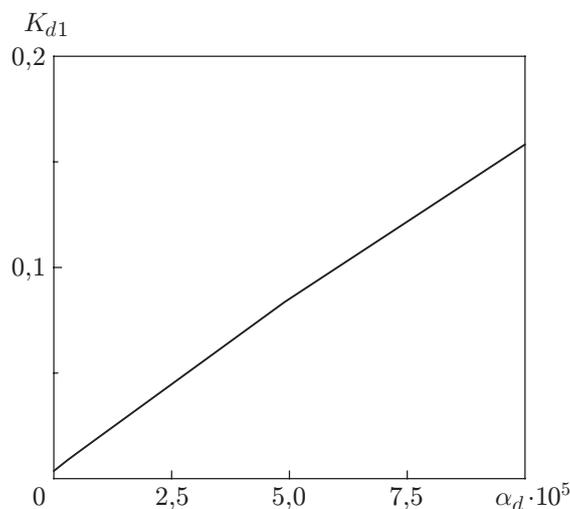


Рис. 3. Зависимость степени диссоциации K_{d1} на выходе из канала от коэффициента диссоциации α_d при $\alpha_r = 0$, $L/R = 100$

выводы. При увеличении длины канала степень диссоциации увеличивается. При длине канала $L/R \approx 30$ происходит стабилизация степени диссоциации и дальнейшее увеличение длины не приводит к ее существенному изменению. Значение степени диссоциации в случае канала достаточно большой длины близко к значениям, вычисляемым по формуле (1).

На рис. 3 представлены данные о степени диссоциации K_{d1} , полученные в результате моделирования при значении коэффициента рекомбинации метила $\alpha_r = 0$ и длине канала $L/R = 100$. Численные эксперименты показали, что в этом случае экспериментальному значению степени диссоциации $K_{d1} = 0,004$ соответствует коэффициент диссоциации $\alpha_d \approx 2 \cdot 10^{-5}$. Это значение существенно меньше известных результатов экспериментов.

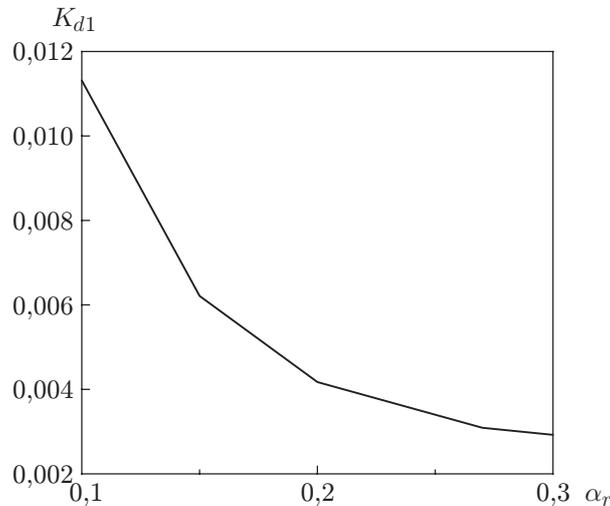


Рис. 4. Зависимость степени диссоциации K_{d1} от коэффициента рекомбинации α_r при $\alpha_d = 0,001$, $L/R = 100$

С учетом данных работы [19] для температуры $T_w = 1650$ К было выбрано значение коэффициента диссоциации $\alpha_d = 0,001$. Согласно формуле (1) экспериментальному значению степени диссоциации 0,004 соответствует значение коэффициента рекомбинации $\alpha_r = 0,249$. На рис. 4 представлена зависимость степени диссоциации на входе в масс-спектрометр от коэффициента рекомбинации. Видно, что экспериментальному значению степени диссоциации соответствует $\alpha_r \approx 0,21$.

Заключение. С использованием метода прямого статистического моделирования проведено исследование влияния гетерогенных процессов на течение разреженного газа через цилиндрический канал. Исследовано влияние длины канала, коэффициентов диссоциации и рекомбинации на степень диссоциации выходящего из канала потока. Установлено, что степень диссоциации существенно зависит от отношения коэффициентов диссоциации и рекомбинации. Предложена методика определения коэффициентов диссоциации и рекомбинации на основе экспериментальных данных. Предложенная методика была использована для определения коэффициента рекомбинации метила на нагретой поверхности вольфрама на основе экспериментальных данных работы [22]. Полученные результаты могут быть использованы при оптимизации характеристик газодинамических источников на основе тонких трубок.

Авторы выражают благодарность А. К. Реброву за полезные обсуждения работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bird G. A.** Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows. Oxford: Clarendon Press, 1994.
2. **Bergemann F. A.** Detailed surface chemistry model for the DSMC method // Proc. of the 19th Intern. symp. on rarefied gas dynamics, Oxford, July 25–29, 1994. Oxford: Oxford Univ. Press, 1995. V. 2. P. 947–953.
3. **Choquet I.** A new approach to model and simulate numerically surface chemistry in rarefied flows // Phys. Fluids. 1999. V. 11, N 6. P. 1650–1661.
4. **Molchanova (Shumakova) A. N., Kashkovsky A. V., Bondar Ye. A.** A detailed DSMC surface chemistry model // Proc. of the 29th Intern. symp. on rarefied gas dynamics, Xi'an (China), July 13–18, 2014. N. Y.: AIP Conf. Proc., 2014. V. 1628. P. 131–138.

5. **Rebrov A., Yudin I.** Problems of hydrogen high-temperature activation by chemical vapor deposition of diamond films // *Phys. Status Solidi. C.* 2015. V. 12, N 7. P. 886–890.
6. **Lukas C. B.** Atomic and molecular beams: Production and collimation. Boca Raton: CRC Press, 2014.
7. **Sharipov F., Seleznev V.** Data on internal rarefied gas flows // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1998. V. 27, N 3. P. 657–706.
8. **Хмельницкий Р. А.** Перспективы выращивания монокристаллического алмаза большого размера // *Успехи физ. наук.* 2015. Т. 185, № 2. С. 143–159.
9. **Баранцев Р. Г.** Взаимодействие разреженных газов с обтекаемыми поверхностями. М.: Наука, 1975.
10. **Tantos C., Naris S., Valougeorgis D.** Gas flow towards an adsorbing planar wall subject to partial gas-surface thermal accommodation // *Vacuum.* 2015. V. 125. P. 65–74.
11. **Rebrov A. K., Skovorodko P. A.** An improved sampling procedure in DSMC method // *Proc. of the 20th Intern. symp. on rarefied gas dynamics, Beijing, Aug. 19–23, 1996.* Beijing: Peking Univ. Press, 1997. P. 215–220.
12. **Varoutis S., Sazhin O., Valougeorgis D., Sharipov F.** Rarefied gas flow through short tubes into vacuum // *J. Vacuum Sci. Technol.* 2008. V. 26, N 1. P. 228–238.
13. **Коленчиц О. А.** Тепловая аккомодация систем газ — твердое тело. Минск: Наука и техника, 1977.
14. **Морозов А. А., Плотников М. Ю., Ребров А. К. и др.** Аккомодация поступательной и вращательной энергии газа при свободномолекулярном обтекании тонкой проволоки // *Журн. эксперим. и теорет. физики.* 2003. Т. 124, № 4. С. 820–828.
15. **Shigeishi R. A.** Adsorption of methane on a tungsten field emitter // *Surf. Sci.* 1975. V. 51. P. 377–395.
16. **Boudart M., Ollis D. F., Harris G. W.** Sticking probability of light hydrocarbons on tungsten // *Trans. Faraday Soc.* 1969. V. 65. P. 519–528.
17. **Suarez P. M., Cechini J. O., Loffler D. G.** Interactions of methane with tungsten, molybdenum, and platinum // *J. Catalysis.* 1984. V. 89, iss. 2. P. 527–530.
18. **Rettner C. T., Pfnur H. E., Auerbach D. J.** Dissociative chemisorption of CH₄ on W(110): Dramatic activation by initial kinetic energy // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 54, N 25. P. 2716–2719.
19. **Winters H. F.** The kinetic isotope effect in the dissociative chemisorption of methane // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64, N 9. P. 3495–3500.
20. **Mankelevich Y. A., Ashfold M. N. R., Umemoto H.** Molecular dissociation and vibrational excitation on a metal hot filament surface // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47, N 2. 025503.
21. **Gorodetsky A. E., Zalavutdinov R. Kh., Vnukov S. P., et al.** Methyl radical chemical reactions on a tungsten surface // *Plasma Devices Operations.* 2008. V. 16, N 1. P. 25–35.
22. **Schwarz-Selinger T., Dose V., Jacob W., von Keudell A.** Quantification of a radical beam source for methyl radicals // *J. Vacuum Sci. Technol. A.* 2001. V. 19, N 1. P. 101–107.
23. **Koschmieder H., Raible V.** Intense atomic-hydrogen beam source // *Rev. Sci. Instrum.* 1975. V. 46. P. 536–537.

Поступила в редакцию 28/IV 2016 г.