

УДК: 533.1, 533.5, 536, 533.6

Влияние адсорбционного покрытия поверхности на молекулярный теплообмен в системе разреженный газ–металл*

А.И. Ухов¹, С.Ф. Борисов², Б.Т. Породнов¹

¹*Уральский государственный технический университет, Екатеринбург*

²*Уральский государственный университет, Екатеринбург*

E-mail: sanek_uhov@mail.ru

На основе классических представлений о движении атомов и решеточной теории Ф. Гудмана и Г. Вахмана разработана программа, моделирующая равновесное и неравновесное рассеяние атомов гелия на трехмерной кристаллической решетке вольфрама с учетом адсорбционного покрытия поверхности. В терминах коэффициента аккомодации энергии рассчитана эффективность молекулярного теплообмена гелия с чистой и частично покрытой адсорбатом поверхностью вольфрама при различных значениях температуры. Проведено сравнение расчетных зависимостей с данными, полученными в экспериментах с контролируемой по химическому составу поверхностью. В рамках разработанного подхода модельные расчеты удовлетворительно описывают экспериментальные данные, полученные для равновесного коэффициента аккомодации энергии на чистой поверхности, а также для неравновесного КАЭ в случае частичного заполнения поверхности адсорбатом.

Ключевые слова: Рассеяние разреженного газа, коэффициент аккомодации энергии, межатомные потенциалы, адсорбированные атомы.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию переноса энергии и импульса в неравновесной системе газ–твердое тело обусловлен многими причинами, среди которых, прежде всего, потребности практики. В частности, расчет вакуумных систем, обеспечение режима теплообмена летательных аппаратов, а также расчет газодинамического сопротивления при внешнем и внутреннем обтеканиях твердых тел требуют знания механизма рассеяния молекул газа поверхностью. Роль межфазного взаимодействия и эффективность переноса энергии и импульса значительно возрастает при увеличении степени разреженности газа, которая характеризуется числом Кнудсена (Kn) и определяется как отношение средней длины свободного пробега молекул к характерному параметру задачи. В качестве последнего, например,

* Работа выполнена при финансовой поддержке Рособразования, программа «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)» (проект 2.2.2.2/5579), а также американского фонда US Civilian R&D Foundation (грант RUX0-005-EK-06/BP4M05).

может быть рассмотрен линейный размер поперечного сечения канала, по которому течет разреженный газ, или диаметр проволочного металлического зонда, обменивающегося теплом с окружающим его газом. При увеличении числа Кнудсена межмолекулярные столкновения становятся несущественными по сравнению со столкновениями молекул с поверхностью, и в предельном случае так называемого свободномолекулярного режима течения или теплообмена ($Kn \rightarrow \infty$) эффективность переноса энергии и импульса в системе газ–твердое тело полностью определяется процессами, происходящими на поверхности.

Проблема учета взаимодействия молекул с поверхностью при течении и теплообмене разреженного газа становится особенно актуальной в связи с развитием нового направления в динамике разреженного газа, которое связано с разработкой микроэлектромеханических систем (принятая в зарубежной литературе аббревиатура GASMEMS — Gas Micro Electro Mechanical Systems) и кнудсеновских компрессоров [1]. Дело в том, что при уменьшении габаритов устройств параметры, характеризующие режим течения и теплообмена газа, также уменьшаются. При этом режим больших чисел Кнудсена достигается уже при сравнительно более высоких давлениях газа, когда адсорбционные процессы играют существенную роль.

Экспериментальные исследования показывают, что поверхностная структура, степень ее физической и химической неоднородности оказывают существенное влияние на процессы переноса тепла и массы вблизи поверхности. До недавнего времени оценка количественной стороны этого влияния представляла значительную проблему. В обзорах, содержащих экспериментальные значения эффективности теплообмена между разреженным газом и твердым телом, можно видеть обширное поле невоспроизводимых результатов [2, 3]. Так, например, для системы He–W при схожих условиях по температуре газа и поверхности эти значения у различных авторов отличаются на два порядка. Очевиден тот факт, что состояние поверхности в таких экспериментах является определяющим. Более или менее надежные воспроизводимые данные были получены только для чистых поверхностей, приготовленных по специальным методикам [4], а также в условиях, реализуемых в установках по рассеянию молекулярных пучков [5].

С развитием техники диагностики поверхности (электронная спектроскопия, сканирующая зондовая микроскопия) значительно расширились возможности получения данных о влиянии структуры и химического состава поверхности на процессы тепломассопереноса. Однако по-прежнему экспериментальные исследования в условиях контроля поверхности остаются немногочисленными. В работах [6, 7] для системы металл–газ получены данные о зависимости эффективности теплообмена от температуры поверхности и ее химического состава. К сожалению, существующие теоретические модели теплообмена [8] не дают возможности воспользоваться ими для адекватного описания полученных экспериментальных зависимостей, поскольку не рассматривают влияние адсорбционного покрытия поверхности на процесс рассеяния газа поверхностью.

Проблема экспериментального и теоретического исследования влияния состояния поверхности на эффективность теплообмена в системе газ–твердое тело по-прежнему остается актуальной, о чем свидетельствуют недавно опубликованные работы [9–12]. Обращение к этой проблеме в настоящее время в значительной степени стимулировано прогрессом в развитии методов компьютерного моделирования, которые позволяют воспроизвести картину взаимодействия газа с поверхностью на атомно-молекулярном уровне, учитывая структуру поверхности и межатомные потенциалы.

Целью настоящей работы являлось создание программы, которая моделирует рассеяние атомов гелия на трехмерной кристаллической решетке вольфрама, используя классические представления о движении атомов. Как и в любой теории

взаимодействия газа с поверхностью, в разработанной программе создается модель газа и твердого тела и рассматривается процесс энергообмена, который происходит в том случае, когда поверхность твердого тела полностью погружена в неподвижный газ. Особенность и целевая направленность разрабатываемого подхода заключаются в попытке приблизить процесс моделирования к условиям реального эксперимента по рассеянию атомов газа на контролируемой поверхности, выполненного ранее одним из авторов [7].

Обращение к системе He–W при моделировании молекулярного теплообмена обусловлено тем, что эта система достаточно широко использовалась во многих экспериментальных и теоретических работах. Эксперименты по рассеянию гелия на вольфраме получили распространение благодаря относительному удобству работы с такой системой из-за высокой температуры плавления W, слабой адсорбции He вплоть до низких значений температуры, а также из-за возможности достижения свободномолекулярного режима теплообмена при более высоком давлении по сравнению с другими газами. Кроме того, для этой системы накоплен значительный экспериментальный материал по коэффициентам аккомодации энергии в широком диапазоне температур.

1. ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Одной из первых фундаментальных работ по исследованию поверхностных явлений в динамике разреженного газа стала работа Максвелла [13], в которой он пришел к заключению, что взаимодействие между газом и поверхностью на их границе раздела может быть неполным в том смысле, что средняя тангенциальная компонента скорости рассеянных молекул будет отличаться от нуля. Максвелл, рассматривая явление скольжения, полагал, что атомы поверхности твердого тела не обязательно распределены так, чтобы создавать диффузное рассеяние, а скорее имеют тенденцию экранировать друг друга, благоприятствуя зеркальному отражению. Позже Кнудсен [14] определил меру эффективности энергообмена на границе раздела газ–поверхность коэффициентом аккомодации.

Основываясь на предположении, что каждый атом газа при одном столкновении с поверхностью аккомодирует не полностью, Бауле [15] предложил первую теорию взаимодействия молекул газа с поверхностью и получил выражения для коэффициентов аккомодации при обмене энергией и импульсом, соответствующие одно- и многократным столкновениям молекулы с поверхностью.

Наиболее заметный экспериментальный вклад в изучение коэффициентов аккомодации внесли Робертс и Томас со своими учениками. Робертсу [16] принадлежат первые шаги в работе с чистыми поверхностями и в исследовании влияния загрязнения поверхности на процесс рассеяния, Томасу [4] — одно из первых детальных исследований взаимодействия газа с чистыми поликристаллическими поверхностями металлов. Дальнейшее развитие теории дала работа Гудмана [17], в которой он обобщил одномерные решеточные модели на трехмерные решетки.

Принято классифицировать экспериментальные исследования взаимодействия разреженного газа с поверхностью, выделяя два основных подхода. Первый — это эксперименты с погружением поверхности в неподвижный газ, так называемый метод низких давлений. Второй — техника молекулярных пучков. В экспериментах с поверхностью, погруженной в неподвижный газ, получают данные, характеризующие среднее поведение системы газ–поверхность в ходе всех возможных процессов рассеяния. Цель таких работ заключается в определении средней энергии, передаваемой или получаемой молекулами при столкновении их

с твердым телом. Данные выражаются при помощи коэффициента аккомодации энергии (КАЭ), обозначаемого α и определяемого следующим образом:

$$\alpha = E_i - E_r / E_i - E_s, \quad (1)$$

где E_i — энергия, приносимая падающими молекулами, E_r — энергия, уносимая отраженными молекулами, E_s — энергия, которую уносили бы отраженные молекулы, если бы газ находился в тепловом равновесии с поверхностью. При решении практических задач газовой динамики основная сложность заключается в правильном выборе численного значения КАЭ, который является сложной функцией свойств поверхности, природы газа, температуры и многих других факторов. Часто используется другое определение α , предложенное Кнудсенем [14]:

$$\alpha = T_i - T_r / T_i - T_s, \quad (2)$$

где T_i, T_r — соответствующие температуры падающих и отраженных молекул, характеризующие средние энергии, T_s — температура поверхности. С учетом предельного перехода $T_i \rightarrow T_s$ коэффициент аккомодации энергии принято называть равновесным, а при произвольном перепаде температур между газом и поверхностью — неравновесным.

Расчет коэффициентов аккомодации из первых молекулярных принципов является весьма сложной задачей, прежде всего, из-за неопределенности потенциалов взаимодействия молекул газа с атомами поверхности. Кроме того, реальные поверхности представляют собой сложные структуры. Это могут быть монокристаллические или поликристаллические подложки, а также керамики, которые покрыты слоем адсорбированных молекул из спектра остаточных газов или компонентов примесей исследуемого газа. Поэтому имеющиеся простые модели взаимодействия оказываются неэффективными при описании процесса течения или теплообмена газа вблизи таких поверхностей.

2. ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ

Для построения детальной картины взаимодействия газа с поверхностью рассматривается физическая модель межфазной границы. В основе разработанного подхода к описанию процесса взаимодействия газа с поверхностью лежит моделирование структуры поверхности кристалла и потенциала взаимодействия между атомом газа и каждым поверхностным атомом, включая адсорбированные атомы твердого тела, а также учет внутреннего взаимодействия между атомами самого твердого тела.

Модель рассеяния построена на основе следующих предположений: а) атомы газа и твердого тела представляют собой сферы, радиус и масса которых соответствуют характеристикам реальных атомов, б) кристалл W моделируется объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой, совершающей тепловые колебания при температуре T_s , в) силы взаимодействия между атомами кристалла моделируются только между ближайшими соседями, г) падающие на поверхность частицы газа представляют собой максвелловский поток при температуре T_g , д) сила взаимодействия между атомом He и твердым телом вычисляется с учетом всех атомов кристалла и адсорбированных на нем атомов, е) адсорбат моделируется атомами кислорода, поскольку их преимущественное присутствие на поверхности подтверждается данными электронно-спектроскопического анализа [18], ж) рассматривается случай теплового рассеяния атомов на поверхности кристалла с энергиями $E_i < 0,1$ эВ, поскольку рассеяние частиц с более высокой энергией

требует квантово-механического трактования, 3) влияние всевозможных направлений осей кристалла на процесс рассеяния не рассматривается, иными словами, атом газа взаимодействует с плоской поверхностью. Таким образом, получаемые в ходе моделирования данные представляют собой интегральное поведение системы газ–поверхность, которое реализуется в ходе всех возможных процессов рассеяния.

2.1. Модель атомов газа

Функцию распределения скоростей, полярных и азимутальных углов атомов газа, падающих на поверхность, можно записать в следующем виде [8]:

$$C(v) = 1/2 \left[M_g / (k_b T_g) \right]^2 v^3 \exp \left[-M_g v^2 / (2k_b T_g) \right], \quad (3)$$

$$\Theta(\theta) = \sin 2\theta,$$

$$\Phi(\varphi) = 1/(2\pi),$$

где k_b — постоянная Больцмана. Данные функции распределения характеризуют максвелловский поток атомов газа.

2.2. Модель твердого тела

Модель решетки представляет собой твердое тело при температуре T_s , поэтому она должна допускать тепловое движение. Учитывая это, в момент $\tau = 0$ смещению каждого атома из равновесного положения придается значение, определенное с учетом соответствующей функции распределения при температуре твердого тела T_s . Например, известно, что для вольфрама при комнатной температуре среднеквадратичное смещение атома из равновесного положения $\sigma < 0,1$ Å. Принимая во внимание, что при росте T_s величина смещения атомов должна нелинейно увеличиваться, а при понижении T_s уменьшаться, экспериментально подбиралась функциональная зависимость $\sigma(T_s)$, описывающая изменение величины среднеквадратичного смещения атома кристалла в зависимости от температуры твердого тела

$$\sigma(T_s) = -4 \cdot 10^{-10} T_s^3 + 5 \cdot 10^{-7} T_s^2 - 4 \cdot 10^{-5} T_s. \quad (4)$$

График этой функции приведен на рис. 1.

Начальное положение $\mathbf{X}_0(\mathbf{N})$ атома \mathbf{N} кристалла при температуре T_s определяется следующим образом:

$$\mathbf{X}_0(\mathbf{N}) = \mathbf{X}(\mathbf{N}) + \Delta\mathbf{X}(\mathbf{N}), \quad (5)$$

где $\mathbf{X}(\mathbf{N})$ — равновесное положение атома \mathbf{N} решетки, $\Delta\mathbf{X}(\mathbf{N})$ — вектор, координатами которого являются нормально распределенные случайные величины с плотностью вероятности $f(M\mathbf{X} = 0, \sigma(T_s))$.

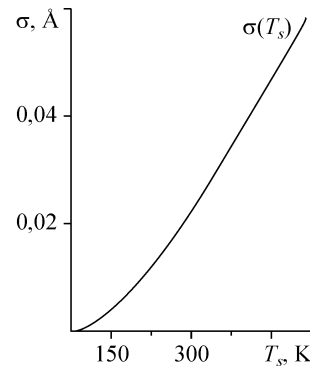


Рис. 1. Среднеквадратичное смещение атома из положения равновесия σ в зависимости от температуры твердого тела T_s .

Кристалл W описывается моделью ОЦК решетки, где равновесное расстояние между соседними атомами соответствует параметру решетки $a_0 = 3,160 \text{ \AA}$ [19]. Движение атомов кристалла описывается гармоническим потенциалом взаимодействия с силовой постоянной k_W (здесь и далее по тексту предполагается, что $k_W = k_{WX} = k_{WY} = k_{WZ}$).

2.3. Атомы адсорбата

Как известно, процесс передачи энергии при взаимодействии газов с твердым телом в значительной степени определяется состоянием поверхности и наличием адсорбированных на ней атомов. В процессе моделирования в качестве адсорбата рассматривались атомы кислорода, адсорбция которого на вольфраме возможна в двух конфигурациях: W=O и W-O с длиной связи $1,75 \text{ \AA}$ и $1,9 \text{ \AA}$ соответственно. Поскольку цель создания идеальной конфигурации вольфрам-адсорбат не преследовалась, была выбрана пара W=O, атомы которой образуют двойную связь длиной $b_0 = 2 \text{ \AA}$. Соответствующие атомы связаны “пружинками”, так что в процессе теплового движения адсорбированные атомы колеблются, приближаясь к соответствующему атому W, либо удаляясь от него. На адсорбированный атом действует возвращающая сила

$$F(\Delta b) = -k_a \Delta b = -k_a (b - b_0), \quad (6)$$

где b — расстояние между атомом адсорбата и соответствующим атомом W, k_a — силовая постоянная (здесь и далее по тексту предполагается, что $k_a = k_{ax} = k_{ay} = k_{az}$).

2.4. Потенциалы взаимодействия

Взаимодействие атома гелия с твердым телом описывается потенциальной функцией парного взаимодействия $v(r)$ между атомом газа и каждым атомом твердого тела (включая адсорбированные атомы). В качестве потенциала взаимодействия между атомами всех типов выбирался потенциал Морзе, параметры которого для каждой пары взаимодействующих атомов моделируемой системы приведены в табл. 1.

Потенциал $v_{ga}(r)$ для пары He-O выводился на основе потенциала He-W [8]: равновесное расстояние $r_0 = 2,8 \text{ \AA}$, так как радиус атома O меньше на 1 \AA , чем радиус атома W, значение величины “потенциальной ямы” равнялось $0,02 \text{ эВ}$, поскольку кислород является более электроотрицательным атомом по сравнению с вольфрамом. Потенциал, описывающий взаимодействие W-W, взят из работы [20].

Таблица 1
Параметры потенциала Морзе для каждой пары взаимодействующих атомов моделируемой системы

Пара атомов	Обозначение	$a (\text{\AA}^{-1})$	$r_0, \text{\AA}$	$D, \text{эВ}$
He-W ^[8]	$v_{gs}(r)$	1,3	3,8	0,01
W-W ^[19]	$v_{ss}(r)$	2,65	3,160	0,1
He-O	$v_{ga}(r)$	1,3	2,8	0,02

3. ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ

На основе указанных выше представлений перейдем к изложению математического аппарата модели рассеяния атома He на поверхности решетки W . Уравнение движения атома газа с массой M_g можно записать следующим образом:

$$\mathbf{R}(\tau) = \mathbf{R}(0) + \dot{\mathbf{R}}(0)\tau - (1/M_g) \sum_{\mathbf{M}} \int_0^\tau ds \int_0^s du \mathbf{F}_{gs,ga}(\mathbf{M}, u). \quad (7)$$

где $\mathbf{R}(\tau)$ — положение атома газа в момент времени τ .

Уравнение движения \mathbf{N} -го атома твердого тела с массой M_s —

$$\mathbf{Y}(\mathbf{N}, \tau) = \mathbf{Y}_t(\mathbf{N}, \tau) + (1/M_s) \left[\sum_{\mathbf{M}} \int_0^\tau ds \int_0^s du \mathbf{F}_{ss,sa}(\mathbf{M}, u) + \int_0^\tau ds \int_0^s du \mathbf{F}_{gs}(\mathbf{N}, u) \right], \quad (8)$$

где $\mathbf{Y}(\mathbf{N}, \tau)$ — смещение атома твердого тела в момент времени τ , которое является суммой тепловых смещений и смещений, обусловленных взаимодействием с атомом газа и адсорбированным атомом, $\mathbf{Y}_t(\mathbf{N}, \tau)$ — тепловое смещение атома решетки \mathbf{N} в момент времени τ . Слагаемое, стоящее в правой части выражения (8), описывает влияние соседних \mathbf{M} атомов твердого тела и влияние атома газа на \mathbf{N} атом модели решетки в момент времени u в интервале $0 < u < \tau$.

Таким образом, расчет рассеяния атома газа состоит из следующих этапов:

1. Выбор парных потенциалов $v_{gs}(r)$ и $v_{ga}(r)$, учитывающих взаимодействие газ–твердое тело и газ–адсорбированный атом. Выбор парного потенциала для атомов твердого тела $v_{ss}(r)$;
2. Определение начального положения $\mathbf{R}(0)$ и скорости $\dot{\mathbf{R}}(0)$ атома газа, исходя из его температуры T_g ;
3. Определение начального смещения каждого атома решетки, включая соответствующий адсорбированный атом, исходя из температуры поверхности T_s ;
4. Интегрирование уравнений движения (7) и (8) до тех пор, пока атом газа не провзаимодействует с поверхностью твердого тела. Расчет $\dot{\mathbf{R}}(\infty)$ повторяется для различных состояний теплового движения $\mathbf{Y}_t(\mathbf{N}, \tau)$ решетки и различных начальных положений $\mathbf{R}(0)$ атома газа. Величина временного шага интегрирования Δt рассчитывалась на каждой итерации из условия, что за Δt атом газа смог переместиться на $0,1 \text{ \AA}$. Значение этой величины установлено экспериментальным путем.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Путем реализации описанной выше процедуры выполнено моделирование рассеяния атомов He на чистой поверхности W для равновесных условий, а также на частично покрытой адсорбатом поверхности кристаллического W для равновесных и неравновесных условий рассеяния.

В ходе отладки разработанной модели определена величина силовой постоянной k_W , значение которой было получено в ходе нескольких итераций моделирования по рассеянию атома He на чистой поверхности W , при которых изменялось значение k_W и вычислялся КАЭ. Выбор значения k_W определялся по принципу наилучшего совпадения полученного α с экспериментальными данными [4, 21]. Результаты моделирования представлены на рис. 2.

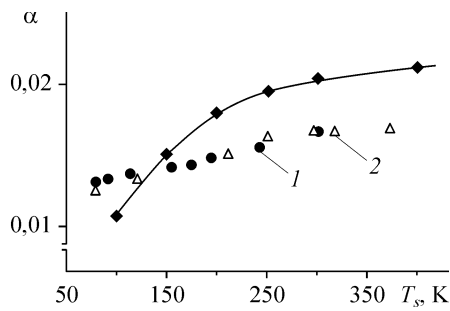


Рис. 2. Зависимость равновесного α от температуры для He на чистой поверхности W.
1 — работа [4], 2 — работа [21].

В ходе моделирования установлено, что заметное расхождение значений, полученных КАЭ в области низких температур вызвано выбором параметров функции $\sigma(T_s)$, которая не должна обращаться в ноль при температурах меньших, чем 100 К. Поскольку интересующий диапазон температур заключен между 150 и 450 К, были уточнены числовые параметры функции (4) для $\sigma(T_s)$, что позволило наилучшим образом описать поведение КАЭ именно в этом интервале температур.

Работы [4, 21] выбраны для сравнения полученных результатов, они являются широко признанными исследованиями, выполненными на так называемых чистых поверхностях. Хотя прямой диагностики образцов в этих экспериментах не проводилось, тем не менее, выполнение стандартной процедуры очистки (высокотемпературный прогрев в глубоком вакууме, восстановление окислов в слабой атмосфере водорода) гарантирует отсутствие адсорбированных примесей на поверхности тугоплавких металлов. Этот факт косвенно подтверждается получением минимального значения коэффициента аккомодации энергии гелия, а также экспериментальными исследованиями влияния высокотемпературного импульсного разогрева образцов в глубоком вакууме на коэффициент аккомодации энергии газов на поверхности вольфрама и титана [6].

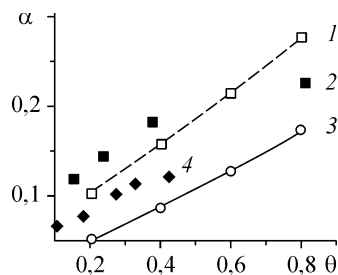
На следующем этапе проводился ряд численных экспериментов по рассеянию атомов He на поверхности, покрытой адсорбатом. В процессе моделирования каждой температуре поверхности T_s ставилось в соответствие новое значение силовой постоянной k_a связи W=O. Величина k_a определялась из принципа наилучшего совпадения полученного КАЭ с экспериментом при степени заполнения поверхности адсорбированными атомами θ на уровне 60 % от монослоя ($\theta = 0,6$). Остальные значения α , соответствующие заданной T_s и $\theta = 0,2, 0,4, 0,8$, получены при определенном таким образом k_a . В табл. 2 приведены данные для величины k_a в зависимости от T_s , а также значение k_W связи W-W. На рис. 3 представлены результаты работы [7], а также полученная зависимость неравновесного α от степени заполнения монослоя θ для двух температур поверхности $T_s = 298$ и 446 К и при температуре газа $T_g = 300$ К. Состояние поверхности в работе [7] контролировалось с помощью оже-электронной спектроскопии *in situ* непосредственно в процессе измерения теплового потока [22, 23]. Кроме того, соотношение оже-пиков вольфрама и углерода убедительно показывает, что процедура очистки поверхности, реализованная в классической работе [4], является эффективной и действительно обеспечивает чистую поверхность вольфрама.

Таблица 2
Значения силовых постоянных k_W и k_a для W-W и W=O при разных T_s и T_g

	(1/Å)	T_s (K)	T_g (K)
k_W , W-W	500	150–450	150–450
k_a , W=O	30	298	300
	280	446	300

Рис. 3. Зависимость α от степени покрытия поверхности адсорбатом θ для системы He–W при $T_g = 300$ К.

$T_s = 298$ (1, 2), 446 (3, 4) К, работа [7] (2, 4).



Как было отмечено выше, в процессе моделирования адсорбат был представлен атомами кислорода, равномерно распределенными на поверхности кристалла W с заданной степенью заполнения θ . Выбор атомов O в качестве адсорбата, по нашему мнению, является оправданным, хотя известно [18], что на поверхности W при комнатных температурах содержатся и другие примеси. Эксперименты показывают, что на поверхности имеется значительная доля соединений, содержащих оксиды вольфрама и углеводородные соединения. Можно предположить, что углерод на поверхности содержится в виде соединений с водородом, возможны также соединения с кислородом, которые сравнительно легко удаляются с поверхности при нагреве металлического образца. Кроме того, преимущественный состав адсорбата в виде атомов кислорода помимо оже-анализа поверхности обосновывается масс-спектроскопическим анализом остаточных газов вакуумной системы, а также составом примесей в исследуемом газе (в данном случае, гелии).

Увеличение k_a с ростом температуры поверхности можно допустить, исходя из следующих соображений. В реальной ситуации с увеличением T_s колебательное движение адсорбированных атомов становится более интенсивным, следовательно, вероятность того, что в процессе таких колебаний связь легкого атома с другими поверхностными атомами будет разорвана и атом десорбируется, становится больше. В первую очередь это относится к адсорбированному водороду и другим легким газам. При дальнейшем повышении T_s будет происходить десорбция молекул N_2 , O_2 , H_2O , комплекса $C_m H_n$, а также возможны реакции на поверхности с образованием CO , CO_2 , H_2O . Таким образом, при повышении T_s уменьшается доля слабосвязанных адсорбированных атомов, что приводит к уменьшению “рыхлости” структуры, и атомы гелия уже сталкиваются с более жесткой структурой $W=O$, которая начинает разрушаться при температуре выше 2000 К. Таким образом, главная причина температурной зависимости α для одних и тех же θ заключается в изменении характера энергообмена He с адсорбированными молекулами, что вызвано изменением структуры адсорбата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе продемонстрирована эффективность разработанной методики получения равновесных и неравновесных коэффициентов аккомодации энергии атомов газа при рассеянии на поверхности кристаллической решетки.

Сравнение расчетных зависимостей с данными, полученными в экспериментах с контролируемой поверхностью, показывает, что с помощью разработанного подхода может быть достигнуто удовлетворительное описание экспериментальных температурных зависимостей равновесного КАЭ гелия для чистой поверхности вольфрама, а также неравновесного КАЭ для поверхности, частично заполненной адсорбатом.

Как показывают расчеты, динамика рассеяния падающего на поверхность твердого тела атома газа определяется потенциальной энергией взаимодействия между атомом газа и атомами твердого тела. Эта энергия для каждого атома газа меняется по мере того, как он сначала приближается к поверхности, а затем удаляется от нее. Характер изменения потенциальной энергии со временем зависит от движения атома газа и от движения и расположения атомов решетки, включая адсорбированные атомы твердого тела.

Главная причина температурной зависимости коэффициента аккомодации энергии при одной степени заполнения монослоя адсорбатом заключается в изменении характера энергообмена атома газа с адсорбированными молекулами, что, в свою очередь, вызвано изменением структуры самого адсорбата.

Следует отметить, что в настоящей работе не преследовалась цель поиска оптимальных параметров межатомных потенциалов для взаимодействующих систем. Кроме того, моделирование адсорбата атомами кислорода является достаточно грубым приближением. Аналогичное замечание относится и к функции, учитывающей величину среднеквадратичного смещения атома твердого тела из положения равновесия в начальный момент времени. Однако, по мнению авторов, учет вышеуказанных замечаний вряд ли внесет значительный вклад в развитие модели и улучшит описание эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Han Y.L., Muntz E.P., Shiflett G.** Knudsen compressor performance at low pressure // Proc. of the 24th Inter. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, Monopoli (Bari), Italy, July 10-16, 2004, Amer. Inst. of Phys., Mellville, New York. 2005. Vol. 762. P. 162.
2. **Колечич О.А.** Тепловая аккомодация системы газ–твердое тело. Минск: Наука и техника, 1977. 126 с.
3. **Каминский М.** Атомные и ионные столкновения на поверхности металлов. М.: Мир, 1967. 506 с.
4. **Thomas L.B.** Thermal accommodation of gases on solids, Fundamentals of gas-surface interactions, N.Y., L.: Acad. Press, 1967. 346 p.
5. **Steinheil E., Scherber M., Seidl M.** Investigations on the interaction of gases and well-defined solid surface with respect to possibilities for reduction of aerodynamic friction and aerothermal heating // Proc. X Inter. Symp. Rarefied Gas Dynamics. N.Y.:AIAA, 1977. 589 p.
6. **Semyonov Yu.G., Borisov S.F., Suetin P.E.** Investigation of heat transfer in rarefied gases over a wide range of Knudsen numbers // J.Heat Mass Transfer. Pergamon Press. 1984. Vol. 27, No.10. P. 1789.
7. **Borisov S.F.** A study of gas molecules energy and momentum accommodation on a controlled surface / Alfred E.Beylich Ed // Rarefied Gas Dynamics, Weinheim, New York, Basel, Cambridge: VCH, 1991. P. 1412.
8. **Гудман Ф., Вахман Г.** Динамика рассеяния газа поверхностью. М.: Мир, 1980. 424 с.
9. **Trott W.M., Rader D.J., Castaneda J.N., Torczynski J.R., Gallis M.A.** Measurement of gas-surface accommodation / Ed. Takashi Abe. // Rarefied Gas Dynamics. AIP Conference proc. 2009. Vol. 1084, 621 p.
10. **Yamaguchi H., Shobatake K., Niimi T.** Molecular dynamics study on rare gas-graphite (0001) surface scattering / Ed. Takashi Abe. // Rarefied Gas Dynamics. AIP Conference proceedings, 2009. Vol. 1084. P. 647 p.
11. **Spijker P., Markvoort A.J., Hilbers P.A. et al.** Velocity correlations and accommodation coefficients for gas-wall interactions in nanochannels / Ed. Takashi Abe. // Rarefied Gas Dynamics. AIP Conference proceedings. 2009. Vol. 1084. 659 p.
12. **Takeuchi H., Yamamoto K., Hyakutake T.** Molecular dynamics simulation of reflected gas molecules on water adsorbed surface / Ed. Takashi Abe. // Rarefied Gas Dynamics. AIP Conference proceedings. 2009. Vol. 1084. 665 p.
13. **Maxwell J.C.** Illustration of the dynamical theory of gases // Phil. Mag. 1860. Vol. 19. P. 20.
14. **Knudsen M.** The kinetic theory of gases // Ann. Phys. 1910. Vol. 32. P. 809.
15. **Baule B.** Theoretische behandlung der erscheinungen in verdunnten gazen // Ann. der Physik. 1914. Vol. 44. P. 145.
16. **Roberts J.K.** The exchange of energy between das atoms and solid surfaces // Proc. Roy. Soc. 1930. Vol. A129. P. 146–161.
17. **Goodman F.O.** Three-dimensional hard spheres theory of scattering of gas atoms from a solid surface // Surface Sci. 1967. Vol. 7. 391 p.
18. **Борисов С.Ф., Балахонов Н.Ф., Губанов В.А.** Взаимодействие газов с поверхностью твердых тел. М.: Наука, 1988.
19. **WebElements** Periodic Table of the Elements. URL: http://www.webelements.com/tungsten/crystal_structure_pdb.html.
20. **Mgrovec M., Gröger R., Bailey A.G. et al.** Bond-order potential for simulations of extended defects in tungsten // Phys. Rev. 2007. Vol. B 75. P. 104119.
21. **Kouptsidis J., Menzel D.** Berichte der Bunsen-Gesell // Phys. Chemie. f. 1970. Vol. B 74. P. 346.
22. **Борисов С.Ф., Шестаков А.М., Распопин А.С., Накаряков А.В., Суетин П.Е.** Взаимодействие гелия с поликристаллической поверхностью вольфрама // Поверхность. 1985. Т. 6. С. 57.
23. **Борисов С.Ф., Кочнев А.А., Кулев А.Н.** Перенос энергии в неравновесной системе газ адсорбат–твердое тело // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304, № 5. С. 1162.

Статья поступила в редакцию 14 сентября 2009 г.