

3.3. Рассеяние молекул поверхностью. Коэффициенты аккомодации

Рассмотрим несколько примеров, связанных с влиянием взаимодействия «газ – поверхность» на течение и теплообмен в разреженных газах. Вспомним, что газ считается разреженным, если в нем нет тройных столкновений молекул. Реально при обычных температурах газ можно считать таковым вплоть до нескольких десятков и даже сотни атмосфер. Вопросы течения и теплообмена такого газа рассматриваются «динамикой разреженного газа». Важнейшей характеристикой системы в динамике разреженного газа является число Кнудсена Kn , которое определяется как отношение средней длины свободного пробега молекул газа λ к характерному геометрическому параметру задачи d . Раздел динамики разреженного газа, касающийся случая больших разрежений ($Kn = \lambda/d \rightarrow \infty$), называют «супераэродинамикой». Проблемы динамики разреженного газа (и супераэродинамика в особенности) тесно связаны с проблемой описания межфазовой границы «газ – твердое тело».

Первое качественное наблюдение влияния взаимодействия молекул с поверхностью при течении газов в каналах было проведено еще в прошлом веке. В 1875 г. Кундт и Варбург заметили, что поток газов через трубу при очень низком давлении существенно выше, чем предсказывает формула Пуазейля (которая, как известно, описывает течение вязкой жидкости в канале при условии равенства нулю скорости на стенке). Они определили этот эффект, как «скольжение» на границе газ – твердое тело. Максвелл в 1879 г. предположил, что это скольжение могло быть результатом того, что имеется некоторая доля молекул α_τ , которые падают на поверхность, приходят в тепловое равновесие с ней и испаряются с поверхности диффузно, в то время, как доля молекул $(1 - \alpha_\tau)$ отражается от поверхности зеркально с перевернутой нормальной составляющей импульса.

Более детальное рассмотрение ситуации показывает, что даже в случае полностью диффузного отражения молекул от стенки профиль скорости газа в канале не соответствует решению уравнения Навье – Стокса. Поэтому для описания подобных явлений требуется решение уравнения Больцмана с заданными «истинными кинетическими» условиями на стенке [6].

Аналогичный эффект «температурного скольжения» возникает при наличии теплового потока между газом и твердым телом. Впервые этот эффект был описан Смолуховским в 1898 г. Для количественной характеристики эффекта Кнудсен в 1910 г. ввел понятие коэффициента аккомодации. Согласно Кнудсену, коэффициент аккомодации есть мера эффективности энергообмена на поверхности раздела между газом и твердым телом, находящимся при различных температурах. Ему и Смолуховскому принадлежат первые измерения коэффициента аккомодации.

Наиболее существенным является вклад взаимодействия молекул с поверхностью в области сильно разреженного газа (так называемый, кнудсеновский режим течения и теплообмена). Однако надежных экспериментальных данных в этой области до недавнего времени не существовало. Стимулом к таким исследованиям послужило бурное развитие космической техники, а также ультравысоковакуумной техники и средств диагностики поверхности.

Влияние взаимодействия молекул с поверхностью на газодинамическую проводимость каналов можно проиллюстрировать сравнением экспериментальных данных по течению газов через очень короткий и очень длинный каналы (рис. 3.10; 3.11). В первом случае доля молекул, столкнувшихся с боковой поверхностью канала в общем потоке газа, пренебрежимо мала. Во втором случае практически все молекулы, выходящие из канала, несут информацию о взаимодействии со стенкой. Безразмерная проводимость M/M_0 определялась как отношение экспериментального потока к теоретическому, рассчитанному для свободномолекулярного предела (по диаметру канала). Теоретическое значение потока в случае длинного канала рассчитывалось в предположении полностью диффузного отражения молекул от стенки. Из приведенных примеров видно, что наличие протяженной границы вдоль потока приводит к заметному вкладу взаимодействия молекул с поверхностью в величину газодинамической проводимости канала. Этот вклад зависит от степени разреженности газа (режима течения) и природы молекул.

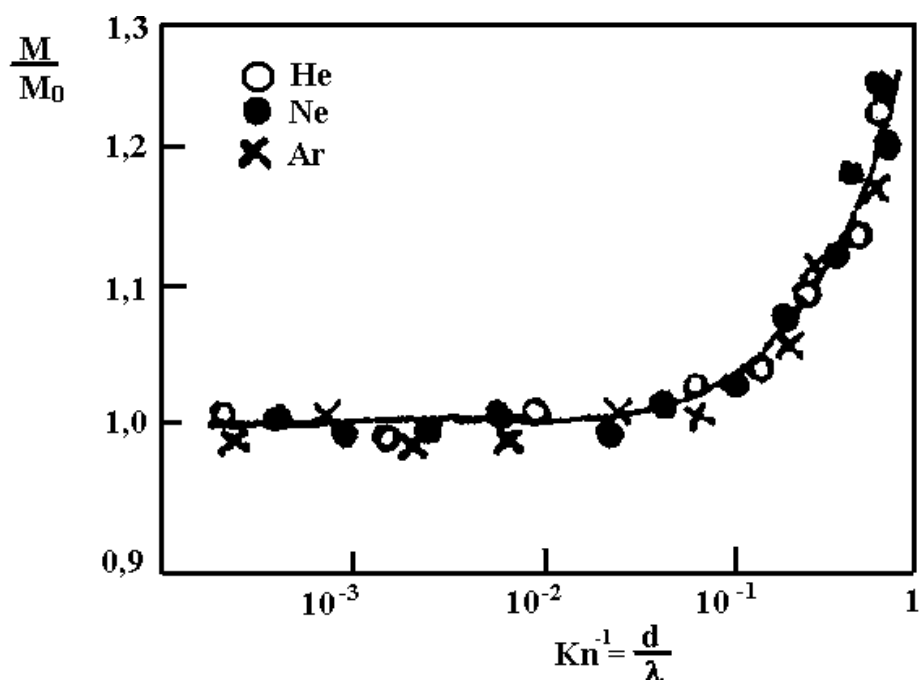


Рис. 3.10. Газодинамическая проводимость короткого канала (почти идеального отверстия). Отношение длины канала к диаметру 0,03

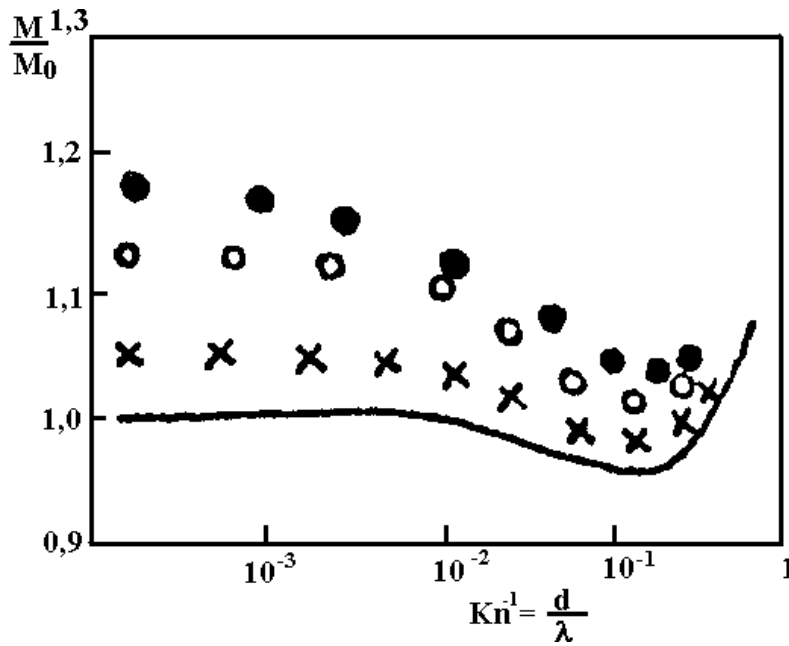


Рис. 3.11. Газодинамическая проводимость длинного цилиндрического стеклянного канала. Отношение длины канала к диаметру 300

В табл. 3.2 приведены средние экспериментальные значения проводимости длинного стеклянного канала по газам *He*, *Ne* и *Ar* в свободномолекулярном режиме ($Kn \rightarrow \infty$). В этой же таблице приведены экспериментальные погрешности измерений $\Delta \frac{M}{M_0}$.

Таблица 3.2

Свободномолекулярная проводимость длинного стеклянного канала

	<i>He</i>	<i>Ne</i>	<i>Ar</i>
M / M_0	1,14	1,15	1,05
$\Delta \cdot 10^{-2}$	± 1	± 1	± 1

Однако не только для свободномолекулярного течения, но и для вязкого режима со скольжением наблюдается некоторое влияние взаимодействия молекул с поверхностью на газодинамическую проводимость длинных каналов. Решение задачи о проводимости длинного цилиндрического канала в этом режиме дает следующее выражение:

$$M = M_p + B; \quad M_p = \frac{\pi r^4}{8\eta\ell} P; \quad B = \frac{\pi^{3/2} r^3}{4\ell} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \sigma, \quad (3.30)$$

где M_p - пуазейлевская проводимость, зависящая от давления P , B - составляющая проводимости, определяемая «скольжением», r - радиус канала, ℓ - его длина, η - коэффициент вязкости газа, k - постоянная Больцмана, T - температура, m - масса молекулы газа, σ - константа скольжения (для модели БГК, при полностью диффузном отражении молекул $\sigma_T = 1,147$).

На рис. 3.12 приведена экспериментальная зависимость константы скольжения от рода газа, полученная для длинных стеклянных цилиндрических каналов. Для простейшей схемы граничных условий в форме Максвелла величина σ может быть выражена через α_τ следующим образом:

$$\sigma = \sigma_T \frac{2 - \alpha_\tau}{\alpha_\tau} \quad (3.31)$$

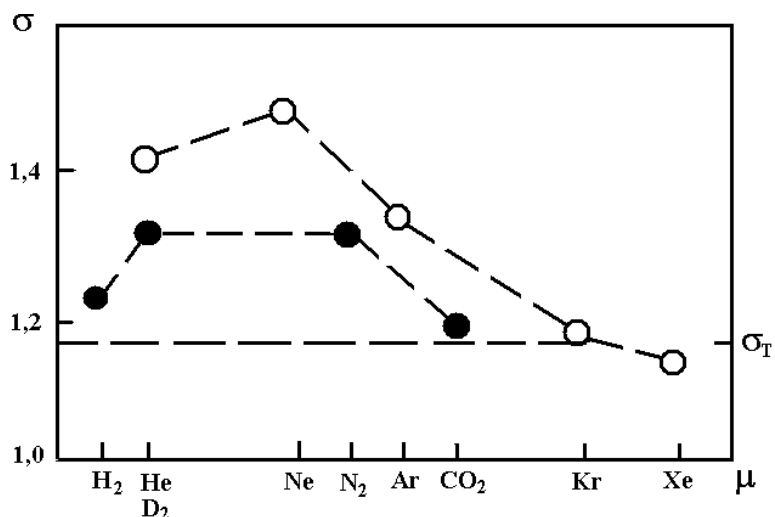


Рис. 3.12. Экспериментальная зависимость константы скольжения для длинного цилиндрического стеклянного канала в режиме течения со скольжением от рода газа, μ - масса моля газа

Рассмотрим пример неизотермического течения газа в канале. Если две камеры, находящиеся соответственно при температуре T_1 и T_2 , соединить длинным цилиндрическим каналом и заполнить систему разреженным газом, в камерах установятся давления P_1 и P_2 , удовлетворяющие условию

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^\gamma, \quad (3.32)$$

где γ зависит от числа Кнудсена в канале и факторов взаимодействия молекул газа с поверхностью канала. γ принимает значения в интервале от 0 до $\frac{1}{2}$. Экспериментальные данные для *He* и *Ar* представлены на рис. 3.13. Этот эффект впервые изучался Кнудсеном на отверстиях и известен как эффект термомолекулярной разности давлений, или эффект Кнудсена.

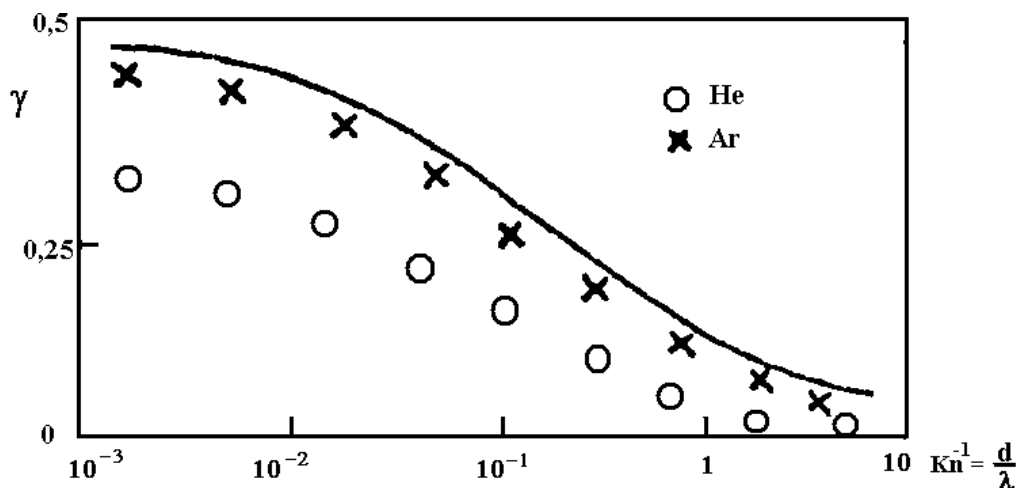


Рис. 3.13. Экспериментальная зависимость γ для длинного канала от степени разреженности газа и природы молекул (сплошная кривая – теория для полностью диффузного отражения молекул)

Эксперименты показывают, что эффект термомолекулярной разности давлений в длинных каналах, как и в случае отверстия, наиболее существенен в области свободномолекулярного режима по диаметру канала, однако, в отличие от отверстия, эффект в длинных каналах сильно зависит от газа. Это обстоятельство достаточно убедительно демонстрирует вклад рассеяния молекул поверхностью в процесс неизотермического течения газов.

Исключительно важную роль в технике играют процессы теплообмена между газом и твердым телом. При расчете различных теплообменных устройств, теплового режима летательных аппаратов в конечном счете приходится иметь дело с эффективностью энергообмена между молекулами газа и поверхностью твердого тела. Механизм теплоотдачи в газ от реальных поверхностей в общем случае является достаточно сложным, однако с микроскопической точки зрения главная проблема состоит в описании рассеяния молекул поверхностью в так называемом слое Кнудсена (т.е. на расстоянии среднего свободного пробега молекул от поверхности). Экспериментальному исследованию рассеяния молекул поверхностью твердого тела посвящено немало работ. Одной из основных измеряемых величин в этих работах является коэффициент аккомодации энергии [2].

Простейшей системой, в которой могут быть реализованы измерения коэффициентов аккомодации энергии, может служить система длинных коаксиальных цилиндров при различных температурах, между которыми находится газ при низком давлении. Если внешний цилиндр много больше внутреннего и режим теплообмена по газу свободномолекулярный, то величина теплового потока между цилиндрами (если пренебречь излучением и переносом тепла через торцы цилиндров) будет полностью определяться эффективностью энергообмена между молекулами газа и поверхностью внутреннего цилиндра,

т.е. коэффициентом аккомодации энергии молекул α_E . Удельный тепловой поток q_M в этом случае может быть записан следующим образом:

$$q_M = \alpha_E \left(C_V \frac{\mu}{N_A} + \frac{k}{2} \right) n \sqrt{\frac{kT_2}{2\pi\mu}} (T_1 - T_2), \quad (3.33)$$

где C_V - изохорная теплоемкость газа, μ - масса моля газа, k - постоянная Больцмана, N_A - число Авогадро, T_1 - температура внутреннего цилиндра, T_2 - температура внешнего цилиндра.

На рис. 3.14 представлена зависимость приведенного теплового потока q_M от рода газа и числа Кнудсена в режиме, близком к свободномолекулярному.

Из приведенного примера видно, что зависимость теплового потока от взаимодействия «газ – поверхность твердого тела» может быть весьма существенной (тепловой поток прямо пропорционален фактору взаимодействия α_E).

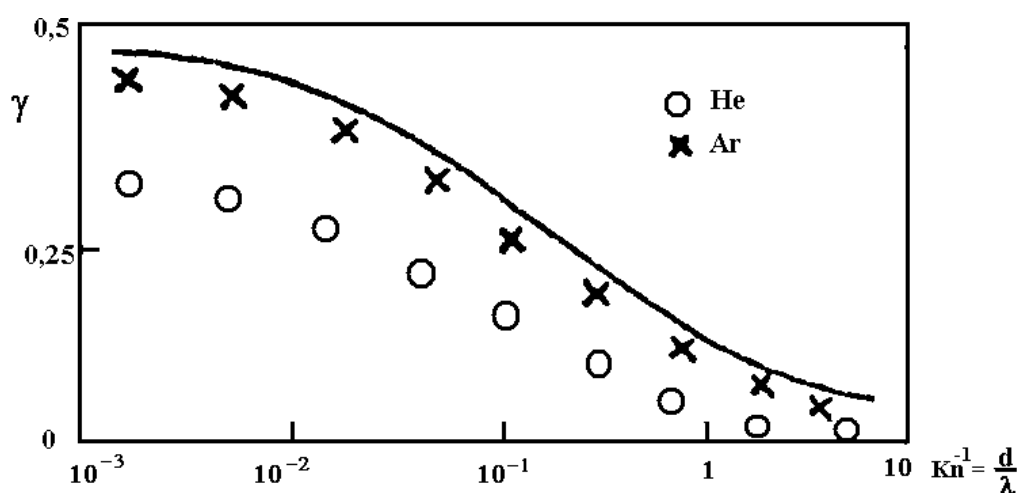


Рис. 3.14. Зависимость приведенного теплового потока q_M от рода газа и числа Кнудсена

Взаимодействие молекул с поверхностью приводит к возникновению температурного скачка на границе «газ – твердое тело» в континуальном режиме теплообмена. Наличие этого фактора приходится учитывать, например, при измерении коэффициентов теплопроводности газов.

С теоретической точки зрения главная проблема в описании всех вышеупомянутых явлений состоит в задании граничных условий к уравнению Больцмана. Иными словами, необходимо знать функцию распределения отраженных от поверхности молекул f_r и связать ее с функцией распределения падающих молекул f_i . Функция распределения отраженных молекул записывается следующим образом [6]:

$$f(t, \bar{x}, \bar{\xi}) \equiv f_r = F(\bar{\xi}_r, A_1, \dots, A_N),$$

где t - время, \bar{x} - пространственная координата, $\bar{\xi}_r$ - скорость отраженных молекул, $A_i(t, \bar{x})$ - факторы взаимодействия молекул газа с поверхностью.

В общем случае f_r можно выразить через функцию распределения f_i , можно выразить через функцию распределения падающих молекул

$$f_r = \int_{\bar{\xi} \cdot \bar{n} < 0} K(\bar{\xi}_i, \bar{\xi}_r) f_i d\bar{\xi}_i, \quad (3.34)$$

где $K(\bar{\xi}_i, \bar{\xi}_r)$ - ядро рассеяния или трансформанта преобразования функции распределения, которая зависит от физико-химических свойств, температуры падающей частицы и поверхности, \bar{n} - нормаль к поверхности.

Одна из наиболее старых и распространенных аппроксимаций функции распределения отраженных молекул принадлежит Максвеллу, который, как отмечалось выше, ввел долю диффузно и зеркально отраженных молекул. Согласно Максвеллу,

$$f_r(t, \bar{x}, \bar{\xi}_r) = (1 - \alpha_\tau) f_i(t, \bar{x}, \bar{\xi}_r - 2(\bar{\xi}_i \cdot \bar{n}) \cdot \bar{n}) + \alpha_\tau n_r \left(\frac{h_r}{\pi} \right)^{3/2} e^{-h_r \frac{\xi_r^2}{r}}, \quad (3.35)$$

$$h_r = \frac{m}{2kT_r},$$

а ядро рассеяния имеет следующий вид:

$$K(\bar{\xi}_i, \bar{\xi}_r) = (1 - \alpha_\tau) \delta[\bar{\xi}_i - 2(\bar{n} \cdot \bar{\xi}_r) \bar{n}] - \alpha_\tau \frac{2h_r^2}{\pi} e^{-h_r \frac{\xi_r^2}{r}} \cdot (\bar{\xi}_i \cdot \bar{n}). \quad (3.36)$$

Здесь δ - дельта-функция Дирака, α_τ - доля диффузно отраженных молекул с максвелловским распределением, n_r и T_r - свободные параметры, характеризующие соответственно среднюю плотность числа частиц, покидающих поверхность, и их среднюю температуру.

Параметр α_τ можно рассматривать как долю тангенциального импульса, передаваемого стенке падающими молекулами. Чтобы убедиться в правомочности такого заключения, введем величины средних тангенциальных импульсов молекул падающих и отраженных (соответственно $\bar{P}_{i\tau}$ и $\bar{P}_{r\tau}$)

$$\bar{P}_{i\tau} = -m \int_{\bar{\xi} \cdot \bar{n} < 0} f_i \bar{\xi}_{i\tau} \cdot (\bar{\xi}_i \cdot \bar{n}) d\bar{\xi}_i,$$

$$\bar{P}_{r\tau} = m \int_{\bar{\xi} \cdot \bar{n} > 0} f_r \bar{\xi}_{r\tau} \cdot (\bar{\xi}_r \cdot \bar{n}) d\bar{\xi}_r.$$

Тогда для параметра α_τ можно записать выражение

$$\alpha_\tau = \frac{P_{i\tau} - P_{r\tau}}{P_{i\tau}}. \quad (3.37)$$

Этот параметр принято называть коэффициентом аккомодации тангенциального импульса. При полностью зеркальном отражении $\alpha_\tau = 0$, а при полностью диффузном отражении $\alpha_\tau = 1$.

Аналогично вводится коэффициент аккомодации энергии

$$\alpha_E = \frac{E_i - E_r}{E_i - E_s}, \quad (3.38)$$

где E_i - энергия, приносимая падающими молекулами, E_r - энергия, уносимая отраженными молекулами, и E_s - энергия, которую уносили бы отраженные молекулы, если бы газ находился в равновесии с поверхностью.

Для измерения коэффициентов аккомодации можно использовать вышеприведенные экспериментальные подходы, т.е. вычислять α_τ и α_E непосредственно из данных по течению и теплообмену разреженных газов. Однако в этом случае трудно контролировать состояние поверхности и невозможно судить об угловом распределении отраженных молекул, что бывает важно знать при решении некоторых задач.

Другим экспериментальным подходом, позволяющим исследовать угловую зависимость в распределении отраженных молекул, является подход, основанный на рассеянии молекулярного пучка. Применение техники молекулярных пучков обеспечивает получение индикатрисс рассеяния, интегрирование которых дает значения коэффициентов аккомодации. На рис. 3.15 приведен характерный вид индикатрисс рассеяния, получаемых с помощью техники молекулярных пучков.

Применение техники, основанной на рассеянии молекулярного пучка, более удобно для получения α_τ и α_E на чистых и контролируемых поверхностях.

В настоящее время имеется достаточно экспериментальных данных по α_τ и α_E , но лишь немногие из них получены при контролируемых условиях на поверхности. Особенно мало данных по коэффициентам аккомодации тангенциального импульса молекул с тепловыми скоростями на чистых поверхностях или поверхностях, частично покрытых адсорбированными пленками известного состава.

Значение коэффициента аккомодации реальных систем может изменяться в широких пределах (в общем случае от 0 до 1). Для одной и той же системы «гелий – вольфрам» в различных условиях на поверхности были получены значения α_E от 0,018 до 0,4. Это, значит, что тепловые потоки для такой системы в свободномолекулярном режиме теплообмена могут отличаться более чем в 20 раз в зависимости от состояния поверхности.

Недавно группа исследователей под руководством Штейнхеля (1976 г.) представила данные по α_τ , полученные в условиях хорошо контролируемой поверхности.

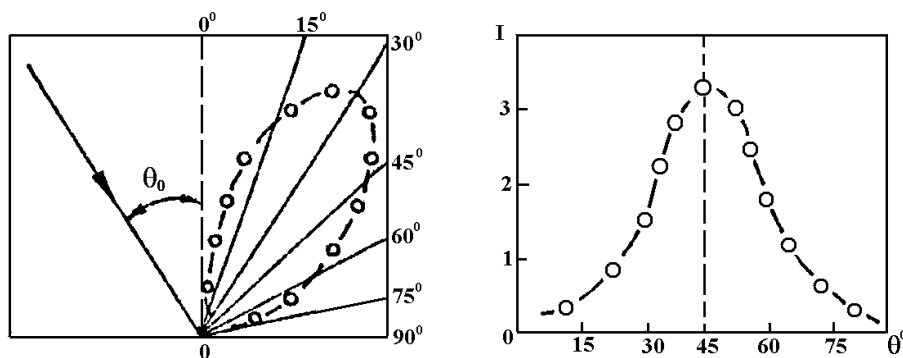


Рис. 3.15. Характерный вид индикатрисс рассеяния:

θ_0 - угол падения пучка; I - интенсивность в относительных единицах

Используя технику рассеяния молекулярных пучков и анализ поверхности на атомном уровне, в частности, оже-электронную спектроскопию, вторично ионную масс-спектрографию, дифракцию медленных электронов, они исследовали влияние состояния поверхности на α_τ как для кристаллической, так и для поликристаллической золотой поверхности. Их результаты по исследованию влияния очистки поверхности от загрязнений на α_τ представлены на рис. 3.16.

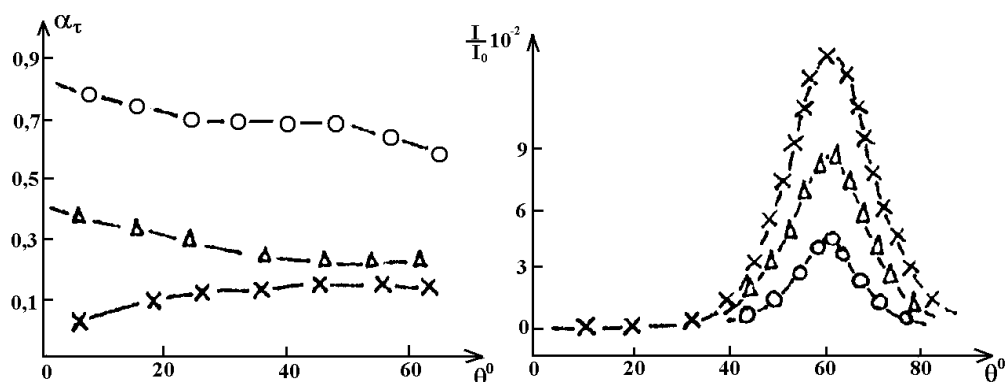


Рис. 3.16. Влияние очистки поверхности от загрязнений на α_τ и кривые рассеяния для систем $Au(III)/He$ (по работе Штейнхеля, 1976 г.):

о - электролитическое полирование; Δ - после одного очистительного цикла; \times - после двух очистительных циклов

Авторы использовали несколько очистительных циклов, каждый из которых состоял из ионной бомбардировки поверхности, прогрева до 500°C в слабой атмосфере кислорода (10^{-3} Па) для удаления CO , второй ионной бомбардировки (для удаления O_2) и окончательного прогрева до 500°C при 10^{-7} Па (для удаления решеточных дефектов, вызванных ионной бомбардировкой).

Из анализа данных по коэффициентам аккомодации можно сделать следующие выводы.

Во-первых, наблюдается значительное влияние шероховатости поверхности (физической неоднородности) на величину коэффициентов аккомодации. α_τ и α_E возрастают при увеличении средней высоты микронеровностей поверхности.

Во-вторых, α_τ и α_E возрастают, когда растет степень загрязнения поверхности (химическая и индуцированная неоднородности).

В-третьих, α_τ и α_E заметно уменьшаются с ростом температуры поверхности, но не для всех случаев (в зависимости от диапазона температур и характера неравновесности процесса).